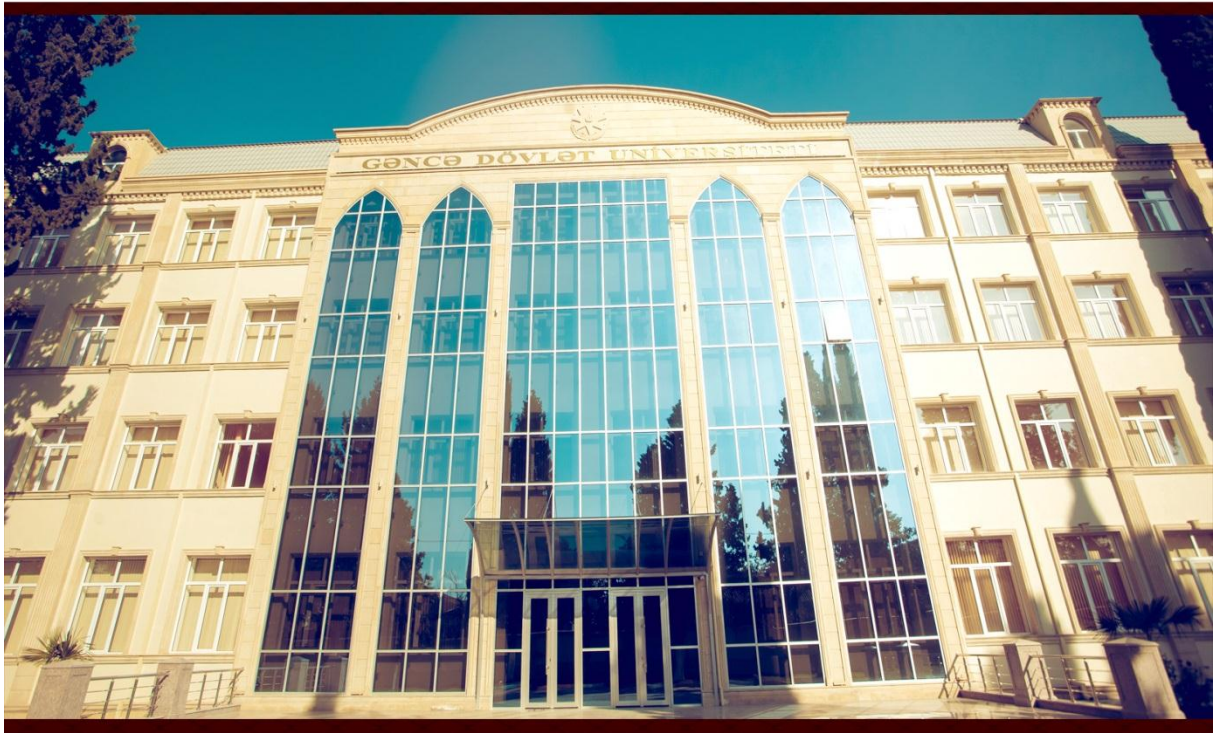


**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ**  
**GƏNCƏ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**  
**BEYNƏLXALQ ELMİ KONFRANS**  
**INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE**  
**06-07 may 2021**



**MÜASİR TƏBİƏT VƏ İQTİSAD ELMLƏRİNİN**  
**AKTUAL PROBLEMLƏRİ**

**ACTUAL PROBLEMS OF**  
**MODERN NATURE AND ECONOMIC SCIENCES**

**I HİSSƏ | VOLUME I**

**Gəncə, Azərbaycan | Ganja, Azerbaijan**



# QEYRİ-ÜZVİ KİMYA

## As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>- Cu<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> SİSTEMİNDƏ ŞÜŞƏMƏLƏGƏLMƏNİN TƏDQIQI

*İsmayılova<sup>1</sup>.S.Ş, Əliyev<sup>1</sup>.İ.İ, Ahmedova<sup>2</sup>.C.A, Alverdiyeva<sup>3</sup>.F.H, Qurbanov<sup>3</sup>.Q.B*

<sup>1</sup>Azərbaycan Milli EA-nın M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutu e-mail  
[aliyevimir@rambler.ru](mailto:aliyevimir@rambler.ru)

<sup>2</sup>Adıyaman Dövlət Universiteti, Fən Ədəbiyyat Fakültəsi, Kimya Kafedrası,  
Türkiyə [cahmedova@adiyaman.edu.tr](mailto:cahmedova@adiyaman.edu.tr)

<sup>3</sup>Gəncə Dövlət Universiteti

**Açar sözlər:** şüşə, şüşə-kristal, mikrobərklik, sıxlıq, sistem.

**Keywords:** glass, glass-crystal, microhardness, density, system.

As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> sistemində As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> birləşməsi əsasında şüşəmələgəlməni müəyyən etmək üçün 0-30 mol % Cu<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> qatılıq intervalında ərintilər fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA, eləcə də sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə tədqiq edilmiş və onun mikrodiaqramı qurulmuşdur. 0-30 mol % Cu<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> qatılıq sahəsində ərintilərin fiziki- kimyəvi analizi termiki emaldan əvvəl və sonra aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, adi soyudulma şəraitində As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> birləşməsi əsasında 17 mol % Cu<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> şüşə sahəsi əmələ gəlir. Sistemdə 17-30 mol % Cu<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> qatılıq intervalında şüşə-kristal qarışığı mövcuddur.

V əsas yarımqrup elementi, arsen xalkogenidləri adi şəraitdə şüşə halında alınır. Son zamanlar arsen xalkogenidləri və onlar əsasında alınmış mürəkkəb tərkibli şüşəvarı ərintilər və birləşmələr kompleks funksional xassələrinə görə tədqiqatçıların diqqətinin cəlb etmişdir.

Arsen xalkogenidləri və olar əsasında alınmış mürəkkəb tərkibli şüşəvarı ərintilər və birləşmələr fotohəssas, lüminessent və akustooptik materiallar kimi, fotoelektronikanın müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunurlar[1-4]. Xrom xalkogenidləri bir sıra xalkogenidlərlə, o cümlədən mis xalkogenidləri ilə maqnit xassəli materiallar əmələ gətirir [5-7].

Buna görə də gözləmək olardı ki, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> və Cu<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> xalkogenidləri arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir zamanı alına biləcək yeni mürəkkəb tərkibli fazalar və şüşəvarı ərintilər də maqnit, maqnitooptik xassələrə malik yarımkeçirici materiallar ola bilərlər.

Hazırkı tədqiqat işinin məqsədi As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> və Cu<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> sistemində As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> birləşməsi əsasında şüşə sahəsinin müəyyən etməklə, onların şüşə-kristal keçidində fiziki-kimyəvi xassələrini tədqiq etməkdən ibarətdir.

### Təcrübi hissə

As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> sisteminin ilkin kponentləri aşağıdakı təmizlikli elementlərdə: Arsen As-99,99 %; mis Cu-99,98 %; xrom Cr- 99,97 % və tellur 99,99 % sintez edilmişdir:

Daha sonra As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> sisteminin ərintiləri As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> və Cu<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> komponentlərindən 0,133 MPa təzyiqinə qədər havası sorulmuş kvarts ampulada 600-800°C temperatur intervalında birgə əridilməklə sintez edilmişdir. Cu<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> birləşməsinin peritektik olmasını nəzərə alaraq, həmin birləşmə peritektika temperaturundan aşağıda 900°C-də 8 saat müddətində saxlanmışdır.

As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>Cr<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> sisteminin ərintiləri fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA həmçinin sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi) vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Nümunələrin DTA analizi NTR-73 markalı pirometrdə aparılmışdır. Termocüt olaraq xromel-alümeldən istifadə edilmişdir. Nümunələrin qızma sürəti 10°C/dəq olmuşdur.

Ərintilərin rentgenoqrafik analizi D2 PHASER markalı rentgendifraktometrində aparılmışdır. Mikroquruluş (MQA) analizi MİM-8 markalı mikroskopda həyata keçirilmişdir. Faza sərhədlərini müəyyən etmək üçün aydınlaşdırıcı olaraq KOH+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 2:1 və

$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = 1:2$  nisbətində məhlullar götürülmüşdür. Mikrobərklik PMT-3 markalı metalloqrafik mikroskopda ölçülmüşdür. Nümunələrin xüsusi çəkilişi piknometrik üsulla təyin edilmişdir, doldurucu məhlul kimi toluol götürülmüşdür.

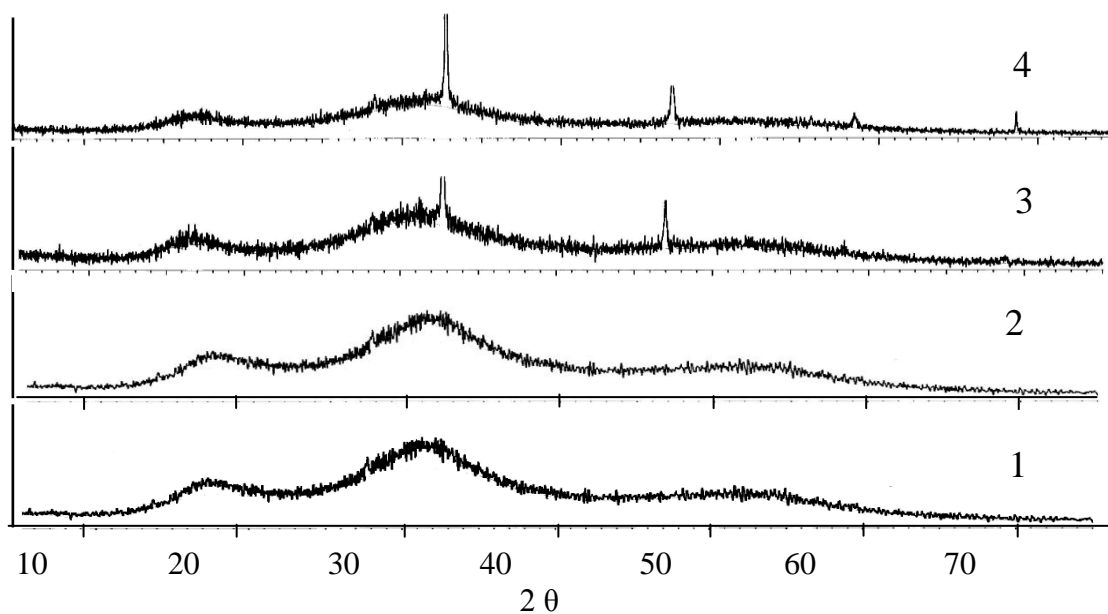
### Nəticələr və onların müzakirəsi

$\text{As}_2\text{S}_3$  birləşməsi ilə zəngin olan qırmızı rəngli nümunələr xarici mühitin təsirlərinə davamlıdır və hətta qüvvətli mineral turşularda da çətin həll olur. 0-30  $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$  tərkibli şüşəvari nümunələr isti nitrat  $\text{HNO}_3$  turşusunda və  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  qələvilərdə yaxşı həll olurlar.

Qeyd etmək lazımdır ki,  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$  sisteminin ərintilərinin fiziki-kimyəvi analizi həm şüşə həm də kristallaşdırılmış halda aparılmışdır.

0-30 $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$  tərkibli ərintilərin diferensial-termiki analizinin göstərir ki, onların termogramlarında iki endotermik effektlər müşahidə edilir. Kristallaşmadan əvvəl 0-30 mol %  $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$  qatılıq intervalda olan nümunələrin termogramlarında 170-185°C şüşələrə xas olan  $T_g$  yumşalma temperaturları mövcuddur. Şüşə sahəsindən olan nümunələr uzun müddət kristallaşdırıldıqdan sonra onların termogramlarında mövcud olan yumşalma temperaturları yox olur, onların əvəzinə ərimə temperaturu əmələ gəlir.

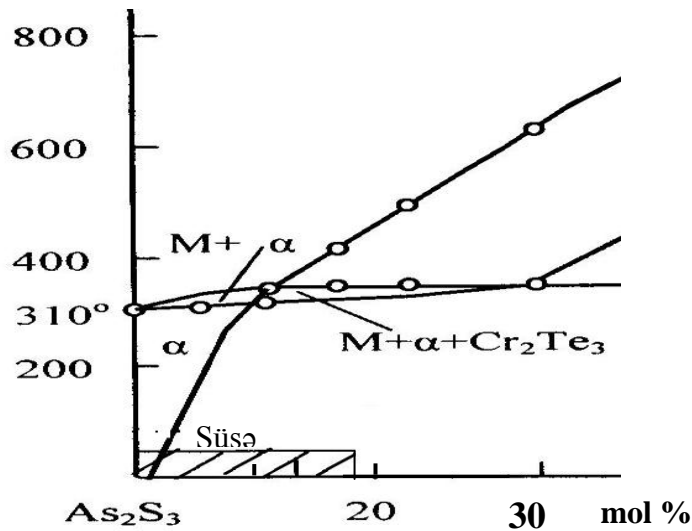
$\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$  sisteminin ərintilərinin mikroquruluş analizi göstərir ki, sistemin ilkin komponentləri ətrafında birfazlı sahələr mövcuddur. Aralıq sahədə olan ərintilər isə ikifazlıdır.  $\text{As}_2\text{S}_3$  əsasında bərk məhlul sahəsi təqribi 1,5 mol %,  $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$  təşkil edir.



Şək.1.  $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$  sisteminin ərintilərinin difraktoqramları.

1- $\text{As}_2\text{S}_3$ , 2- 10, 3- 15, 4-30 mol %  $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$

Rentgenoqrafik analizinin nəticələri göstərir ki, 0-30 mol % qatılıq intervalında şüşəvari ərintilərin kristallaşdırılmadan əvvəlki difraktoqramlarında intensiv difraksiya maksimumları müşahidə edilməmişdir (Şək.1). 30 mol %  $\text{Cu}_2\text{Cr}_4\text{Te}_7$  tərkibli ərintinin difraktoqramında difraksiya xətləri əmələgəlməyə başlayır ki, bu şüşə-kristal qarışıqından ibarətdir. Rentgenfaza analizinin nəticələri diferensial-termiki və mikroquruluş analizlərinin nəticələrini təsdiq edir.



Şək.2.  $As_2S_3-Cu_2Cr_4Te_7$  sisteminin mikrodiqramı

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəticələrinə əsasən  $As_2S_3-Cu_2Cr_4Te_7$  sisteminin mikrodiqramı qurulmuşdur (Şək.2).  $As_2S_3-Cu_2Cr_4Te_7$  sisteminin 0-30 mol %- $Cu_2Cr_4Te_7$  qatılıq sahəsindən olan şüşəvari ərintilərin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri cədvəldə verilmişdir.

**Cədvəl 1.**

**$As_2S_3-Cu_2Cr_4Te_7$  sisteminin ərintilərinin şüşə və şüşə-kristal sahəsindən olan ərintilərin DTA analizi, sıxlıqlarının və mikrobərkliklərinin ölçmələrinin nəticələri**

Tərkib, mol %		Termiki qızma effektləri, °C	Sıxlıq, $q/sm^3$	Mikrobərklik, MPa	
$As_2S_3$	$Cu_2Cr_4Te_7$			$\alpha$	$\beta$
				P=0,15 H	P=0,20 H
100	0.0	170,310	3,20	1350	–
95	5.0	175,315	3,35	1350	–
90	10	180,320,350	3,59	1400	–
85	15	180,350,430	3,78	1400	–
80	20	180,350,500	3,98	1400	–
70	30	180,350,640	4,37	–	–

Beləliklə,  $As_2S_3-Cu_2Cr_4Te_7$  sisteminin 0-30 mol % qatılıq intervalında şüşə sahəsi öyrənilməklə onun mikrodiqramı qurulmuşdur.  $As_2S_3$  əsasında otaq temperaturunda 1,5 mol %  $Cu_2Cr_4Te_7$  həllolma aşkar edilmişdir. Sistemdə  $As_2S_3$  birləşməsi əsasında adi soyudulma şəraitində 17 mol %  $Cu_2Cr_4Te_7$  şüşə sahəsi əmələ gəlir.

### Ədəbiyyat

1. Kolobov A. V. Tominaga J. Chalcogenide glasses as prospective materials for optical memories and optical data storage // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2003. P. 677–680.
2. Zakery A., Elliott S. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review // Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. V. 330. № 1–3. C. 1–12.
3. Eisenberg N.P., Manevich M., Arsh A., Klebanov M., Lyubinb V. New micro-optical devices for the IR based on three-component amorphous chalcogenide photoresists // Journal of Non-Crystalline Solids. 2006. V. 352. № 9–20. C. 1632–1636.
4. Street R.A., Searle T.M., Austin I.G. Photoluminescence in amorphous  $As_2S_3$  // J. Phys. C.: Solid. State Phys. 1973. V.6. N 10. P.1830-1840.
5. БеловК.П., ТретьяковЮ.Д., ГордеевИ.В., КоролеваЛ.И., ПедькоА.В.,

Багорова С.Д., Алферов В.А., Саксонов Ю.Г., Шалимова М.А.  
Магнитные свойства халькогенидных шпинелей  $Cd_xCu_xCr_2S_4$ ,  $CdCr_2Se_{4-y}FeCr_2S_{4-y}$  // ФТТ 1973. Т.15. № 10. С.3106-108.

6. Север Г.Н. Аномальный фотомагнитоэлектрический эффект в ферромагнитном полупроводнике  $CdCr_2Se_4$  // ФТП. 1983. Т. 17. № 8. С.1505-507

7. Шумилкин Н. С. Взаимодействие в системах Cu-In-Cr-Se(Te) в области существования магнитных фаз с высокими температурами магнитного упорядочения (Te). Дис. на соиск. канд. хим. наук. РАН ИОНХ им. Н.С.Курнакова. 2002. 121 с.

## INVESTIGATION OF GLASS FORMATION IN THE SYSTEM $As_2S_3-Cu_2Cr_4Te_7$

*Ismayilova<sup>1</sup>.S.Sh, Aliyev<sup>1</sup>.I.I, Ahmedova<sup>2</sup>.C.A, Alverdiyeva<sup>3</sup>.F.H, Gurbanov<sup>3</sup>.Q.B*

### Summary

In the  $As_2S_3-Cu_2Cr_4Te_7$  system, alloys in the 0-30 mol%  $Cu_2Cr_4Te_7$  concentration range were studied using physicochemical analysis methods (DTA, RFA, MQA, as well as density and microhardness measurements) to determine glass formation based on the  $As_2S_3$  compound, and its microdiagram was constructed. Physicochemical analysis of alloys in the area of 0-30 mol%  $Cu_2Cr_4Te_7$  concentration was carried out before and after heat treatment. It was found that under normal cooling conditions, 17 mol%  $Cu_2Cr_4Te_7$  glass area is formed on the basis of  $As_2S_3$  compound. The system contains a glass-crystal mixture in the concentration range of 17-30 mol%  $Cu_2Cr_4Te_7$ .

## ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $Bi_2S_3-Sm_2O_3 \cdot 3V_2O_3$

*Алиев<sup>1</sup>.И.И, Юсубов<sup>2</sup>.Ю.А, Алиев<sup>1</sup>.О.М, Гашимов<sup>3</sup>.Х.М, Аббасов<sup>4</sup>.И.И*

<sup>1</sup>Института Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана  
e-mail [aliyevimir@rambler.ru](mailto:aliyevimir@rambler.ru)

<sup>1</sup>Гянджинский Государственный Университет

<sup>3</sup>Азербайджанский Государственный Экономический Университет

<sup>4</sup>Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности

**Ключевые слова:** микротвердость, система, эвтектика, ликвидус, солидус.

**Key words:** microhardness, system, eutectic, liquidus, solidus.

*Характер взаимодействия в системе  $Bi_2S_3-Sm_2O_3 \cdot 3V_2O_3$  исследованы методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и плотности и построена Т-х фазовая диаграмма. Установлено, что диаграмма состояния системы относится к эвтектического типа. В системе соединения  $Bi_2S_3$  и  $Sm_2O_3 \cdot 3V_2O_3$  образуют эвтектику состава 37 мол. %  $Sm_2O_3 \cdot 3V_2O_3$  и температуре  $645^\circ C$ . В системе на основе исходных компонентов твердые растворы практически не обнаружены.*

В литературе о взаимодействии между халькогенидами висмута и оксидами самария и бора имеется достаточно многие данные [1-4]. Оксиды редкоземельных элементов и полученные на их основе сложные оксида содержащие фазы обладают фотоэлектрическими и люминесцентными свойствами [5-8]. Аналогичная система изучена нами ранее [9-11]. Система  $Bi_2S_3-Sm_2O_3 \cdot 3V_2O_3$  исследуется впервые.

Целью настоящей работы является изучение химического взаимодействия между  $Bi_2S_3$  и  $Sm_2O_3 \cdot 3V_2O_3$  и построит Т-х фазовая диаграмма.

### Экспериментальная часть

Сплавы разреза  $Bi_2S_3-Sm_2O_3 \cdot 3V_2O_3$  синтезировали в интервале температур

600-1000°C с выдержкой 10-12 ч. при максимальной температуре. Для получения равновесных состояний сплавы системы отжигали при 600°C в течение 150 ч.

Исследование сплавов системы проводили методами дифференциального (ДТА), рентгенографического (РФА), микроструктурного (ИСА), анализов, измерением микротвердости и определением плотности.

ДТА образцов осуществляли на низкочастотном терморегистраторе НТР-73 с Pt/Pt-Ph термопарой. Скорость нагрева составляла 9 град/мин.

РФА проводили на рентгеновском приборе модели D2 PHFSER на CuK $\alpha$  излучении с Ni фильтром.

ИСА проводили на микроскопе МИМ-8. Микротвердость образцов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, 0,3 Н выбранных в результате изучения измерения микротвердости для каждой фазы от нагрузки. Плотность сплавов определяли пикнометрическим взвешиванием: наполнителем служил толуол. Исходными компонентами для синтеза сплавов (табл. 1) служили Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и 3Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Результаты и их обсуждение

Синтезированные сплавы компактные обладают большим содержанием светло-желтого цвета, с увеличением содержания полуторного сульфида висмута цвет сплавов становится черным. Эффекты на кривых нагревания-эндотермические; на кривых нагревания и охлаждения сплавов имеются по два тепловых эффекта. Некоторые физико-химические свойства сплавов системы Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены в табл. I.

Микроструктура литых образцов показала, что во всех сплавах присутствует две фазы: светлая (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) и темная (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Микротвердость сплавов измеряли при нагрузках 0,20 и 0,30 Н. Излучено два ряда значений микротвердости: 1500 и 5400 МПа, соответствующие исходным соединениям Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Значения микротвердости в гетерогенной области остаются практически постоянными, отсутствие твердых растворов на основе Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. I). Рентгенофазовый анализ показал, что на рентгенограммах присутствуют только линии исходных компонентов.

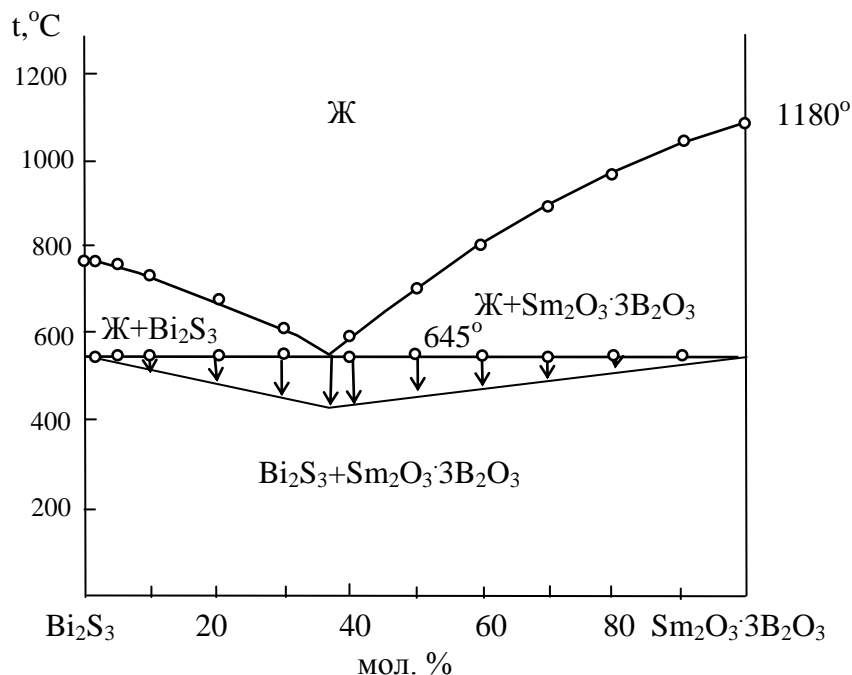


Рис. 1. Т-х фазовая диаграмма системы Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На основании полученных данных физико-химического анализа построена диаграмма состояния системы Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показанная на рис.1. Как видно,

система квазибинарная эвтектического типа. Состав эвтектики соответствует 37 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$  и температуре  $645^\circ\text{C}$ . Растворимость на основе исходных компонентов практически не установлена.

В системе  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$  на основе  $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$  обнаружены области стеклообразования. Установлено, что по разрезу  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$  стеклообразования доходят до сплавов 10 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (10 град/мин) и 15 мол. %  $\text{Bi}_2\text{S}$  ( $4,5 \cdot 10^2$  град/сек.). Результаты физико-химических стекол системы приведены в табл.2.

**Таблица 1.**

**Состав, результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности сплавов системы  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$**

Состав, мол. %		Термические эффекты, °C	Плотность, $10^3 \text{ кг/м}^3$	Микротвердость фаз, МПа	
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$			$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$
100	0,0	775	7,20	1500	-
98	2,0	770	7,00	1500	
97	3,0	550,760	6,76	1500	-
95	5,0	550,750	6,44	1500	-
90	10	550,740	6,08	1500	-
80	20	550,680	5,92	1500	-
70	30	550,620	5,70	-	-
60	40	550,600	5,56	Эвтект.	Эвтект.
50	50	550,700	5,20	-	5400
40	60	550,800	4,90	-	5400
30	70	550,900	4,78	-	5400
20	80	550,980	4,52	-	5400
10	90	550,1050	4,25	-	5400
0	100	1100	4,00	-	5400

Как видно из табл. 2, значения концентрационных свойств монотонно увеличивается. Это обстоятельство дает возможность говорить об образовании новых структурных единиц в системе  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ . Исследования некоторых физико-химических свойств стекол показывают образование новых структурных единиц (рис, I). Как видно из диаграммы состояния системы (рис.1) входит состав стекол сначала форме примесей в виде структурных единиц  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  не разрушая каркас стекла.

Однако дальнейшее накопление ионных связей металла ведет к обрывам монотектной структуры с образованием микрокристаллических включений соединения  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  накопление которых ведет к увеличению дифференциации стекол. Таким образом, стеклообразование в системе  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$  контролируется обменным взаимодействием нестеклообразующих структурных единиц  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  состеклообразующим  $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ .

**Таблица 2.**

**Состав, результаты ДТА, измерения микротвердости и определения плотности стеклообразных сплавов системы  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$**

Состав, мол. %		Температура размягчения, Tg °C	Плотность, $10^3 \text{ кг/м}^3$	Микротвердость фаз, МПа
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$			P=30 Н
0,0	100	430	4,00	5400
2,0	98	432	4,09	5420
3,0	97	435	4,15	5400
5,0	95	440	4,18	5460



7,0	93	445	4,20	5430
8,0	92	448	4,24	5400
10	90	450	4,24	5400

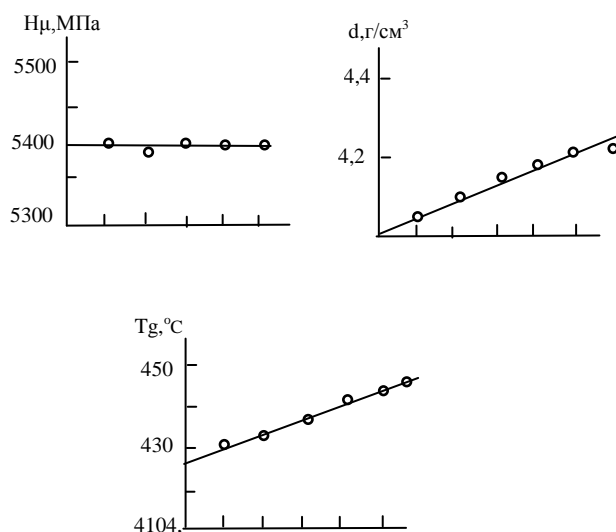


Рис. I. Зависимость микротвердости ( $H_{\mu}$ ), плотности ( $d$ ) и температуры размягчения ( $T_g$ ) от составов из области стекол.

#### Литературы

1. Джуринскиц Б.Ф., Тананаев И.В., Беляков И.М. Растворимость и фазовые равновесия в системах  $Sm_2O_3-SrO-B_2O_3$  и  $Eu_2O_3-SrO-B_2O_3$  при  $1100^{\circ}C$  // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т.4. № 4. Р. 941-944.
2. Gildart L., Klise I.M., Mattot D.M. // J. Phys/ Chem. Sol. 1961. V.18. № 4. Р. 286-290.
3. Танрывердиев В.С., Алиев И.И. Система  $Bi_2S_3-B_2O_3$  // Деп. ВИНТИ. 1991. №. 3092-В91.

#### CHARACTER OF INTERACTION IN THE SYSTEM $Bi_2S_3-Sm_2O_3 \cdot 3B_2O_3$

*Aliev<sup>1</sup>.I.I, Yusibov<sup>2</sup>.Yu.A, Aliev<sup>1</sup>.O.M, Gashimov<sup>3</sup>.Kh.M, Abbasov<sup>4</sup>.I.I*

#### Summary

The character of the interaction in the  $Bi_2S_3-Sm_2O_3 \cdot 3B_2O_3$  system was investigated by DTA, XRD, MSA, as well as by measuring the microhardness and density, and a T-x phase diagram was constructed. It was found that the state diagram of the system belongs to the eutectic type. In the system, the compounds  $Bi_2S_3$  and  $Sm_2O_3 \cdot 3B_2O_3$  form a eutectic with a composition of 37 mol. %  $Sm_2O_3 \cdot 3B_2O_3$  and a temperature of  $645^{\circ}C$ . In the system based on the initial components, solid solutions are practically not found.

#### **InSb<sub>2</sub>SeTe<sub>3</sub>-InSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> SİSTEMİNİN ƏRİNTİLƏRİNİN SİNTAZI VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI**

*Məmmədova<sup>1</sup>.N.A*

<sup>1</sup>Azərbaycan Milli EA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Katalız və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu

**Açar sözlər:** sistem, mikrobərklik, solidus, likvidus, sıxlıq.

**Key words:** system, microhardness, solidus, liquidus, density.

*InSb<sub>2</sub>SeTe<sub>3</sub>-InSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> sisteminin daxilində baş verən kimyəvi qarşılıqlı təsir diferensial-termiki (DTA), rentgenfaza (RFA), mikroquruluş (MQA) və sıxlığın və mikrobərqliyin təyini analiz metodlarından istifadə etməklə, tədqiq edilmiş. Sistemin ərintilərinin qarşılıqlı həll olması araşdırılmışdır. InSb<sub>2</sub>SeTe<sub>3</sub>-InSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> sisteminin ərintilərinin mikroquruluş analizi ilə müəyyən edilmişdir ki, bərk halda ilkin komponentlər əsasında praktiki olaraq həllolma aşkar edilməmişdir.*

Elm və texnikanın artmaqda olan tələblərini ödəyə bilən mürəkkəb tərkibli funksional xassəli materialların alınmasına da tələbat artmadadır. Bu tələbləri yerinə yetirmək üçün ilk növbədə komposterlər arasında kimyəvi qarşılıqlı təsiri tədqiq etməklə, tərkib-xassə diaqramlarının qurulması vacib məsələdir. Son zamanlar binar birləşmələrlə yanaşı, üçlü, dördlü və daha mürəkkəb materialların fiziki-kimyəvi və fiziki xassələrinin öyrənilməsi daha intensiv şəkildə öyrənilir.

Məlumdur ki, indium və stibiumun xalkogenidləri optiki və termoelektrik xassələrə malik yarımkeçirici maddələrdir [1-4]. İndium və stibium xalkogenidləri əsasında üçlü və daha mürəkkəb yarımkeçirici maddələrin sintezi və xassələrinin öyrənilməsi ön plana çəkilmişdir [5-8]. InSb<sub>2</sub>SeTe<sub>3</sub>-InSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> sistemi hal-hazırədək tədqiq edilməmişdir.

İşin məqsədi InSb<sub>2</sub>SeTe<sub>3</sub>-InSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> sistemində qarşılıqlı təsirin xarakterini fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tədqiq etməkdən ibarətdir.

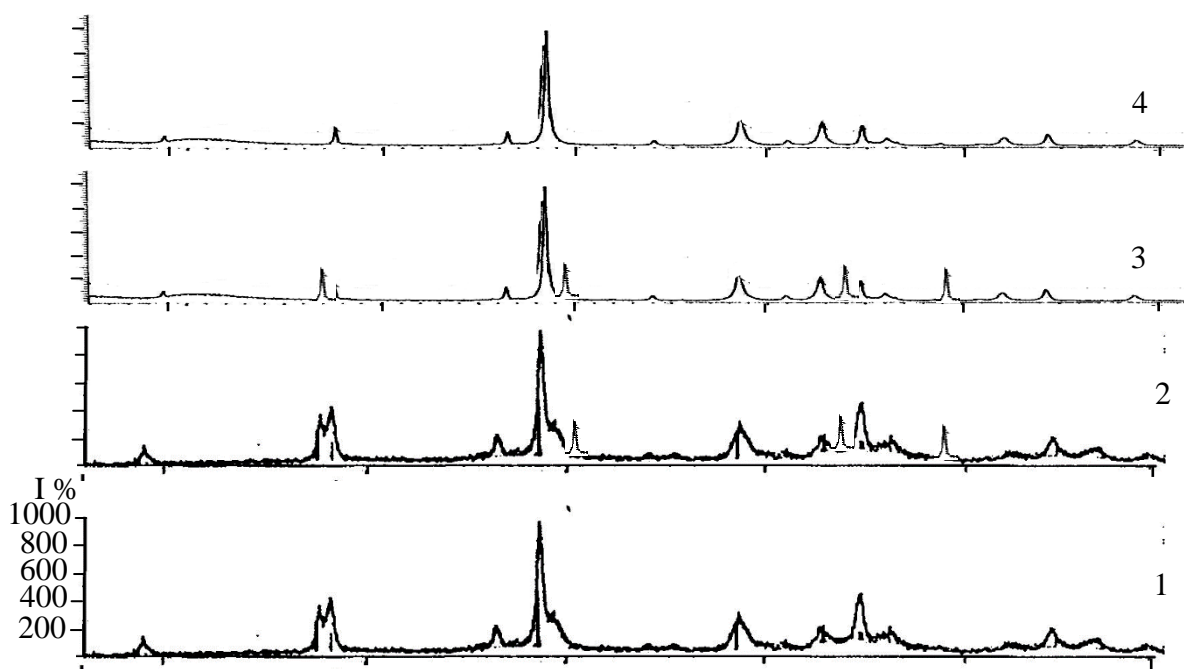
InSb<sub>2</sub>SeTe<sub>3</sub>-InSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>sisteminin ərintilərini sintez etməzdən əvvəl InSb<sub>2</sub>SeTe<sub>3</sub> və InSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>birləşmələri ampula metodu vasitəsilə sintez edilmişdir. Birləşmələrin peritektik olmasının nəzərə alaraq hər iki birləşmə peritektika temperaturundan 20°C aşağıda 150 saat müddətində termiki emal edilmişdir. Sonra sistemin ərintiləri InSb<sub>2</sub>SeTe<sub>3</sub> və InSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> komponentlərini 0,133 Pa təzyiqinə qədər havası sorulmuş kvarts ampulda birgə əritməklə, 700-900°Cintervalında sintez edilmişdir. Homogenləşdirmək məqsədilə ərintilər təkrar 400°C-də 150 saat müddətində termiki emal edilmişdir. Tarazlıq halında olan nümunələr fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA sıxlığın və mikrobərqliyin ölçülməsi) vasitəsi ilə tədqiq edilmişdir.

Diferensial-termiki analizi zamanı sistemin bütün ərintilərinin termoqramlarında üç endotermiki effektlər müşahidə edilmişdir. InSb<sub>2</sub>SeTe<sub>3</sub>-InSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>sistemdə termiki effektlərin çox olması onu göstərir ki, komponentlər arasında mürəkkəb qarşılıqlı təsir baş verir. Ərintilərin mikroquruluş analizi aparılmış və nəticədə aşkar edilmişdir ki, sistemdə bərk halda ikifazlı ərintilər kristallaşırlar. Yalnız 500°C-dən yuxarıda üçfazlı sahələr olduğu müəyyən edilmişdir.

Diferensial-termiki, mikroquruluş analizlərinin nəticələrini təsdiq etmək üçün InSb<sub>2</sub>SeTe<sub>3</sub>-InSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>kəsiyinin müxtəlif sahələrindən olan 30 və70 mol % InSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> ərintilərin rentgenfaza analizi aparılmışdır (Şək.1).

Məlum olmuşdur ki, 30 və70 mol % InSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> tərkibli ərintilərin difraktoqramlarında əsas böyük xətlər uyğun olsa da, bəzi xətlər isə InSb<sub>2</sub>SeTe<sub>3</sub> və InSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>birləşmələrinin difraksiya xətlərinin qarışığından ibarətdir. Yəni ərintilər iki fazanın qarışığından təşkil edilmişdir. Sistemin ərintilərinin mikrobərqliklərinin ölçülməsi zamanı, mikrobərqliyin iki növ qiymətləri alınmışdır. Deməli peritektik çevrilmə nəticəsində ikifazlı ərintilər əmələ gəlir.

Mikrobərqliyin (920-930) MPa qiyməti InSb<sub>2</sub>SeTe<sub>3</sub> birləşməsinin mikrobərqliyinə, 1340 MPa qiyməti isə InSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> birləşməsinin mikrobərqliyinə uyğundur. Sistemin ərintilərinin dəyişməz qalması ilkin komponentlər əsasında bərk məhlulun olmadığını göstərir.



Şək. 1.  $\text{InSb}_2\text{SeTe}_3\text{-InSb}_2\text{Te}_4$  sisteminin ərintilərinin difraktoqramları.  
1-  $\text{InSb}_2\text{SeTe}_3$ , 2-30, 3-70, 4-100 mol %  $\text{InSb}_2\text{Te}_4$ .

#### Ədəbiyyat

1. Бакуменко В.Л., Ковалюк З.Д., Курбатов Л.Н., Чишко В.Ф. Фотоэлектрические свойства моноселенида индия // ФТП. 1971 Т.12. №11. С.2248-2249.
2. Мушинский В.П., Караман М.И.. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства халькогенидов галлия и индия. Кишинев. 1975. 79 с.
3. Тагиев Б.Г., Абушов С.А., Тагиев О.Б., Фотоэлектрические свойства монокристаллов  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  //Fizika. 2008. XIV. №3. С. 159-161.
4. Кязым-заде А.Г., Агаева А.А., Салманов В.М., Мохтари А.Г. Детекторы оптического излучения на основе слоистых кристаллов и  $\text{InSe}$  // ЖТФ. 2007. Т.7. № 4. С. 80-82.
5. Eliana M.F.Vieira, Joana Figueirab, Ana L.Piresc, José Griloa, Manuel F.Silva, André M.Pereirac, Luis M.Goncalves. Enhanced thermoelectric properties of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films for flexible thermal sensors //Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 774. 5 February, P. 1102-1116. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.324>
6. Джафарова Г.З., Алиев И.И. Физико-химическое исследование системы  $\text{InSb}_2\text{S}_3\text{Se} - \text{InSb}_2\text{Se}_3\text{S}$  //Азерб. Хим.журн.. 2012. № 3. С. 48-51.
7. Заргарова М.И., Мамедов А.Н., Аждарова Д.С., Ахмедова (Велиев) Дж.А., Абилов Ч.И. Справочник: Неорганические вещества, синтезированные и исследованные в Азербайджане. Баку. Изд. Элм. 2004. 462 с.
8. Сəфəрова G.Z., Əliyev İ.İ.  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-InSb}_2\text{Se}_3\text{S}$  sisteminin fiziki-kimyəvi tədqiqi // Azərbaycan kimya jurnalı. 2011. № 4. S. 84-86.

#### SYNTHESIS OF ALLOYS OF THE $\text{InSb}_2\text{SeTe}_3\text{-InSb}_2\text{Te}_4$ SYSTEM AND PHYSICAL-CHEMICAL RESEARCH

Mamedova<sup>1</sup>.M.A

<sup>1</sup>Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M.F. Nagiyev, National Academy of Sciences of Azerbaijan

#### Summary

Using the methods of differential thermal (DTA), x-ray phase (RFA), microstructural (MQA) analysis, as well as density and microhardness measurements, chemical interactions in the  $\text{InSb}_2\text{SeTe}_3\text{-InSb}_2\text{Te}_4$  system were studied. The combined dissolution of the components of the system was investigated. Microstructural analysis of the alloys of the  $\text{InSb}_2\text{SeTe}_3\text{-InSb}_2\text{Te}_4$  system showed that solubility in the solid state based on the starting components was practically not detected.

## **$\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$ SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIĞI**

*Məsiyeva<sup>1</sup>.L.F*

<sup>1</sup>*Azərbaycan Texniki Universiteti*

**Açar sözlər:** *ərinti, kvazibinar, evtektika, mikrobərklik, bərk məhlul.*

**Ключевые слова:** *сплав, квазибинарный, эвтектика, микротвердость, твердый раствор.*

*Fiziki-kimyəvi analiz metodları diferensial-termik (DTA), rentgenfaza (RFA), mikroquruluş (MQA) və sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi vasitəsilə  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$  sistemində faza tarazlığı tədqiq edilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Mikroquruluş analizi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, başlanğıc komponentlər əsasında bərfazlı sahələr mövcuddur. Otaq temperaturunda  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  5 mol % bərk məhlul alındığı halda,  $\text{CuCr}_2\text{Te}_4$  birləşməsi əsasında 13 mol %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  bərk məhlul əmələ gəlir.*

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, stibiumun xalkogenidli birləşmələri və onlar əsasında alınmış yeni fazalar və bərk məhlullar fotoelektrik və termoelektrik xassəli materiallardır [1-6].

Xromun və onun intermetallik birləşmələri qara metallurgiyada xammalı kimi paslanmayan poladların və başaq məmulatların istehsalında istifadə olunurlar. Xromun xalkogenidli birləşmələri maqnit xassəli yarımkeçiricilər kimi müxtəlif maddələrə əlavə etməklə, maqnit xassəli materiallar almaq mümkündür [7-9].

$\text{Sb}_2\text{Se}_3$  birləşməsi 617°C-də konqruent əriyir və rombik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri:  $a=11,633$ ;  $b=11,780$ ;  $c=3,985$  Å, fəza qrupu  $\text{Pbnm-D}_{2h}^{16}$ ,  $d=5,843$  q/sm<sup>3</sup>,  $H\mu=1200$  MPa –dır [10].  $\text{CuCr}_2\text{Te}_4$  birləşməsi 1155°C-də konqruent əriyir [11] və kubik sinqoniyada kristallaşır qəfəs parametri  $a=11,134$  Å [12].

$\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$  sisteminin tədqiq edilməsi üçün geniş qatılıq intervalında ərintilər sintez edilmişdir. Sistemin ərintiləri əvvəlcədən sintez edilmiş  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  və  $\text{CuCr}_2\text{Te}_4$  komponentlərdən sintez edilmişdir. 800-1200°C temperatur intervalında bütün ərintilər ərimiş kütlə halında alınır. Tarazlıq halına gətirmək üçün ərintilər 450°C-də 300 saat müddətində termiki emal edilmişdir.

Ərintilər homogenləşdirildikdən sonra fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA), sıxlığın və mikrobərkliyin ölçülməsi vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Nümunələrin DTA analizi alçaqtezlikli NTR-73 markalı pirometrdə aparılmışdır. Termocüt kimi xromel-alümeldən istifadə edilmişdir. Nümunələrin qızma sürəti 10°C/dəq olmuşdur. Ərintilərin rentgenoqrafik analizi D-2 PHASER markalı rentgen difraktometrində aparılmışdır. Bu zaman Cu  $K\alpha$  şüalanmadan və Ni- süzgəcdən istifadə edilmişdir. Mikroquruluş analizi MİM -8 markalı mikroskopda həyata keçirilmişdir. Faza sərhədlərini müəyyən etmək üçün aydınlaşdırıcı olaraq  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  məhlulu götürülmüşdür. Mikrobərklik PMT-3 markalı mikroskopda ölçülmüşdür. Nümunələrin sıxlıqları piknometrik üsulla təyin edilmişdir, doldurucu məhlul kimi toluol götürülmüşdür.

### **Nəticələr və onların müzakirəsi**

$\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$  sisteminin bütün ərintiləri kompakt kütlə halında olub, boz və qara rəngli maddələrdir. Ərintilərin hanası suda və havada davamlıdır. Onlar yalnız mineral

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> və HNO<sub>3</sub> turşulada yaxşı həll olurlar. İndi isə fiziki-kimyəvi analiz metallarının nəticələrini ayrı-ayrılıqda nəzərdən keçirək.

Diferensial-termiki analiz (DTA) nəticələri göstərir ki, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-CuCr<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> sisteminin nümunələrinin termoqramlarında iki və üç endotermik effektlər mövcuddur. Sistemdə CuCr<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> birləşməsinin faza keçidinin olması termiki effektlərin sayını artırır. Termiki effektlər kristallik maddələrə xas, dönərdir.

Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-CuCr<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> sisteminin faza tərkibini araşdırmaq üçün mikroquruluş analizi aparılmışdır. Sistemdə otaq temperaturunda Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> birləşməsi əsasında 5 mol % həllolma olduğu halda, CuCr<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> birləşməsi əsasında 13 mol % həllolma müəyyən edilmişdir.

Daha sonra sistemin ərintilərinin rentgenfaza analizi aparılmışdır. Şəkil 2-də 30, 70 və 90 mol % CuCr<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> tərkibli nümunələrin rentgen difraktoqramları verilmişdir. Şəkil 2-də verilmiş 30 və 70 mol % CuCr<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> nümunələrin difraktoqramlarında mövcud difraksiya xətləri başlanğıc komponentlərinin difraksiya xətlərinin qarışığından ibarətdir.

Beləliklə, rentgenfaza analizi diferensial-termiki və mikroquruluş analizlərinin nəticələrini təsdiq edir. Aparılan tədqiqat metodlarının nəticələrinə əsasən Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-CuCr<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> sisteminin faza diaqramı qurulmuşdur (şək.3). Sistemin faza diaqramı kvfzibinar olub, evtektik tiplidir. Sistemin likvidusu uyğun olaraq Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> birləşməsi əsasında əmələ gələn δ-bərk məhlulun və CuCr<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> birləşməsinin faza keçidləri əsasında əmələ gələn α və β-bərk məhlulların maye ilə tarazlıqda olan monovariant tarazlıq əyrilərindən ibarətdir.

Sistemdə 0-20 mol % CuCr<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> qatılıq intervalında mayedən δ-bərk məhlulun kristalları ayrılır və evtektika nöqtəsində başa çatır. Digər 20-100 mol % CuCr<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> intervalda mayedən α və β-bərk məhlulların ilkin kristalları ayrılır.

#### Литературы

1. Kamruzzaman M., Chaoping Liu., Farid Ul Islam A.K.M., Zapien J.A. A comparative study on the electronic and optical properties of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin film // Физикаитехникаполупроводников. 2017. Т. 51, вып. 12. P. 1673-1678.
2. Zhou Y., Wang L., Chen S., Qin, S., Liu X., Chen J., Xue D.-J., Luo M., Cao Y., Cheng Y., Sargent E. H., and Tang J. Thin-film Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries. Nature Photonics. 2015. V. 9. № 6. P. 409–415. doi:10.1038/nphoton.2015.78
3. Praveen Kumar T.S., Sathiaraj Thangaraj R. Optical properties of amorphous Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>:Sn films // J. Philosophical Magazine Letters\_ 2010. V. 90. Issue 3. P. 183-192 <https://doi.org/10.1080/09500830903520704>.
4. Maghraoui-Mehezi H., Ben Nasr T., Dachraoui M. Synthesis, structure and optical properties of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Materials Science in Semiconductor Processing 2013. V. 16. P. 179-184. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.04.019>
5. Chen C., Li W., Zhou Y., Chen C., Luo M., Liu X., Zeng K., Yang B., Zhang C., Han J., Tang J. Optical properties of amorphous and polycrystalline Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films prepared by thermal evaporation // Applied Physics Letters. 2015. V. 107. № 4. P. 043905.
6. Chen C., Bobela D.C., Yang Y. et al. Characterization of basic physical properties of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and its relevance for photovoltaics // Front. Optoelectron. 2017. V. 10. P. 18–30. <https://doi.org/10.1007/s12200-017-0702-z>
7. Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В., Королева Л.И., Педько А.В., Багорова С.Д., Алферов В.А., Саксонов Ю.Г., Шалимова М.А. Магнитные свойства халькогенидных шпинелей Cd<sub>x</sub>Cu<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4-y</sub> FeCr<sub>2</sub>S<sub>4-y</sub> // ФТТ. 1973. Т.15. № 10. С.3106-108.
8. Север Г.Н. Аномальный фотомагнитоэлектрический эффект в ферримагнитном полупроводнике CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> // ФТП. 1983. Т. 17. №8.-С.1505-507.

9. Королева Л.И., Лукина Л.Н., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Аминов Т.Г Новые магнитные полупроводники  $\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-x}\text{Sb}_x$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 12. С.1425-1428.
10. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Москва. Изд. Наука.1979. 339 с.
11. Алиев И.И., Исмаилова С.Ш., Шахбазов М.Г. Исследование взаимодействия в системе  $\text{As}_2\text{Te}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$  // Журн. Евразийский Союз ученых. 2019. Т. № 6(63). С.46-49.
12. Takeshi Suzuyama, Junji Awaka, Hiroki Yamamoto, Shuji Ebisua, Masakazu Ito, Takashi Suzuki, Takao Nakama, Katsuma Yagasaki, Shoichi Nagata. Ferromagnetic-phase transition in the spinel-type  $\text{CuCr}_2\text{Te}_4$  // Journal of Solid State Chemistry. 2006. V. 179. № 1. P. 140-144. doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10007

### Фазовое равновесие в системе $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$

Масиева<sup>1</sup>.Л.Ф

<sup>1</sup>Азербайджанский Технический Университет

Фазовое равновесие в системе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuCr}_2\text{Te}_4$  изучено методами физико-химического анализа, дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктуры (МСА), плотности и микротвердости, построена его фазовая диаграмма. В результате микроструктурного анализа определено наличие однофазных полей для исходных компонентов. Было установлено, что при комнатной температуре твердый раствор на основе  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  достигает 5 мол. %, А на основе соединения  $\text{CuCr}_2\text{Te}_4$  - до 13 мол. %.

### $\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9\text{-CrAsTe}_3$ KƏSİYİNİN FAZA TƏRKİBİNİN ARAŞDIRILMASI

İsmayılova<sup>1</sup>.S.Ş

<sup>1</sup>Azərbaycan Milli EA-nın akad. M.F.Nağıyev adına Kanaliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu

**Açar sözlər:** faza, mikrobərklik, sıxlıq, qeyri-kvazibinar, sinqoniya.

**Keywords:** phase, microhardness, density, non-quasibinary, syngony.

*$\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9\text{-CrAsTe}_3$  sistemində faza tərkibi və qarşılıqlı təsir fiziki-kimyəvi analiz metodları (DTA, RFA, MQA və sıxlığın və mikrobərkliyin təyinin) vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sistemin faza diaqramı qeyri-kvazibinardır. Sistemdə yalnız  $\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9$  birləşməsi əsasında otaq temperaturunda 5 mol %  $\text{CrAsTe}_3$  həll olur.  $\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9\text{-CrAsTe}_3$  sisteminin ərintilərinin mikrobərkliklərinin və sıxlıqlarının tərkibdən asılılıqları öyrənilmişdir/*

Arsen xalkogenidləri əsasında alımmış mürəkkəb tərkibli birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri kifayət qədər tədqiq edilməmişdir. Bu sahədə ədəbiyyatda üçlü sistemlərin tədqiqinə aid bəzi tədqiqatlar aparılmışdır [1-4]. Arsen xalkogenidləri və onlar əsasında alınmış üçlü və daha mürəkkəb tərkibli fazalar fotoelektrik, lüminessent xassəli yarımkeçirici materiallardır [5-8].  $\text{As}_2\text{Te}_3$  birləşməsi də optiki və termoelektrik xassələrə malikdir [9-12].

İşin məqsədi  $\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9\text{-CrAsTe}_3$  sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsiri tədqiq etməklə, onun faza tərkibini müəyyən etməklə, onların fiziki-kimyəvi xassələrini öyrənməkdir.

$\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9$  birləşməsi  $320^\circ\text{C}$ -də konqruyent əriyir və tetraqonal sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri:  $a = 13,86$ ;  $c = 18,05 \text{ \AA}$ ,  $Z=9$ ,  $\rho_{\text{pikn.}}=6,96 \text{ q/sm}^3$ ,  $\rho_{\text{rent.}}=7,06 \text{ q/sm}^3$ .

$\text{CrAsTe}_3$  birləşməsi  $375^\circ\text{C}$ -də inkonqruyent əriyir və  $\text{CrAsTe}_3$  tipində tetraqonal sinqoniyada kristallaşır, elementar qəfəs parametrləri:  $a = 14,246$ ;  $c = 5,993 \text{ \AA}$ ,  $\rho_{\text{pikn.}}=6,57 \text{ q/sm}^3$ ,  $\rho_{\text{rent.}}=6,96 \text{ q/sm}^3$ .

### **Təcrübi hissə**

$\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9$ - $\text{CrAsTe}_3$  sisteminin ilkin komponentləri yüksək təmizlikli elementlərdən tam tərkibdə alınmasına nail olduğdan sonra  $\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9$ - $\text{CrAsTe}_3$  sisteminin ərintiləri ampula metodu ilə  $\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9$  və  $\text{CrAsTe}_3$  komponentlərdən sintez edilmişdir.

$\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9$ - $\text{CrAsTe}_3$  sisteminin ərintiləri diferensial-termiki (TDA), rentgenfaza analizi (RFA), mikroquruluş (MQA) həmçinin sıxlığın və mikrobərkliyin təyini metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir.

Nümunələrin DTA analizi NTR-73 markalı pirometrdə aparılmışdır. Termocüt olaraq xromel-alümeldən istifadə edilmişdir. Nümunələrin qızma sürəti  $10^\circ\text{C/dəq}$  olmuşdur.

Ərintilərin rentgenfaza analizi D2 PHASER markalı rentgen difraktometrində aparılmışdır. Mikroquruluş (MQA) analizi MİM-8 markalı mikroskopda həyata keçirilmişdir. Faza sərhədlərini müəyyən etmək üçün aydınlaşdırıcı olaraq  $\text{KOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2:1$  və  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = 1:2$  nisbətində məhlullar götürülmüşdür. Mikrobərklik PMT-3 markalı metalloqrafik mikroskopda ölçülmüşdür. Nümunələrin xüsusi çəkili piknometrik üsulla təyin edilmişdir, doldurucu məhlul kimi toluol götürülmüşdür.

### **Nəticələr və onların müzakirəsi**

$\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9$ -la zənginərintilər kompakt kütlə halında olub, parlaq-boz rəngli maddələrdir.  $\text{CrAsTe}_3$  birləşməsinin miqdarı artdıqca ərintilərin gümüşü rəngli olurlar. Sistemin ərintiləri havaya suya və üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdır. Onlar qüvvətli mineral turşularda ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) yaxşı həll olurlar. Nümunələrin homogenləşdirilməsi başa çatdırıldıqdan sonra sistemin ərintilərinin fiziki-kimyəvi analizi aparılmışdır.

$\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9$ - $\text{CrAsTe}_3$  sisteminin ərintilərinin diferensial-termik analizi aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, sistemin ərintilərinin termoqramlarında iki və üç endotermiki effektlər müşahidə edilir. Sistemdə termiki effektlərin çox olması, fazaların çox olduğunu göstərir ki, komponentlər arasında mürəkkəb qarşılıqlı təsir baş verir. Termiki emaldan sonra sistemin ərintilərin mikroquruluş analizi aparılmış və aşkar edilmişdir ki, sistemdə birfazlı, iki və üçfazlı sahələr mövcuddur. Sistemdə kiçik sahədə bərk məhlul sahəsi  $\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9$  birləşməsində müəyyən edilmişdir.

$\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9$ - $\text{CrAsTe}_3$  sisteminin faza diaqramının qurulmasında istifadə edilən DTA və MCA analizlərinin nəticələrini təsdiq etmək üçün sistemin müxtəlif sahələrindən olan ərintilərin rentgenfaza analizi aparılmışdır.

Rentgenfaza analizinin nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, sistemin ərintilərin difraktoqramlarında müşahidə edilən difraksiya xətləri ilkin komponentlərin difraksiya xətlərindən başqa digər fazaların difraksiya xətləri də iştirak edilir. Nəticələrə əsasən demək olar ki, sistemdə üç faza iştirak edir.

$\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9$ - $\text{CrAsTe}_3$  sisteminin ərintilərinin mikrobərkliklərinin ölçülməsinin nəticələri cədvəl 1-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi mikrobərkliyin dörd qiyməti alınmışdır. Mikrobərkliyin 1960 MPa qiyməti  $\text{Cu}_3\text{As}_4\text{Te}_9$  əsasında əmələ gələn  $\alpha$  – bərk məhlulun mikrobərkliyinə, 1650 MPa qiyməti  $\text{As}_2\text{Te}_3$ -ün, 1850 MPa qiyməti  $\text{CuAs}_2\text{Te}_4$ -ün və 850 MPa qiyməti isə  $\text{CrAsTe}_3$  birləşməsi əsasında əmələ gələn bərk məhlulun mikrobərkliyinə uyğundur.

## Ədəbiyyat

1. Aliev I.I., Ismailova S.Sh., Shakhbazov M.H. Research chemical interactions in the CuTe-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> system // Azerbaijan Chemical Journal 2021. № 1. P.67-71.
2. Ильяслы Т.М., Гасангулиева Ш.А., Искаков Р.Г. Синтез и физико-химическое исследование системы As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> // X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. Сборник трудов. Самара. 1-5 июля 2013. С.329-332.
3. Əliyev İ.İ., İlyaslı T.M., Əliyev F.H., Həsənquliyeva Ş.Ə. AsSe-AsMn sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsir və şüşəməhləgəlmə. // Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri Elmi-praktik konfransı. Məqalə toplusu. Gəncə. 12-13 may. 2014. s.35-39.
4. Худиева А. Г. Химическое взаимодействия и стеклообразование в системе As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-NdSe // Журнал, Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). 2020. № 12(81), С. 31-35. DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2020.3.81.1154
5. Dinesh Chandra SATI, Rajendra KUMAR, Ram Mohan MEHRA Influence of Thickness Oil Optical Properties of a: As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Thin Films // Turk J Phys. 2006. V. 30. P. 519- 527.
6. Seema Kandpal, Kushwaha R. P. S. Photoacoustic spectroscopy of thin films of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and GeSe<sub>2</sub> // Indian Academy of Sciences. PRAM ANA journal of physics. 2007. V. 69. No. 3. P. 481-484.
7. Чурбанов М.Ф., Ширяев В.С., Пушкин А.А., Герасименко В.В., Сучков А.И., Поляков В.С., Колташев В.В., Плотниченко В.Г. Микроликвация стекол системы As-S-Se // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 4. С. 501-505.
8. Бабаев А. А., Мурадов Р., Султанов С. Б., Асхабов А. М. Влияние условий получения на оптические и фотолюминесцентные свойства стеклообразных As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1187-1201.
9. Scheidmantela T.J., Badding J.V. Electronic structure of β-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> // Solid State Communications. 2003 .V.127. P. 667-670.
10. Mahan G.D. Good Thermoelectrics // Academic Press, San Diego. 1998. P. 82-86.
11. Vaney J.B, Carreaud J., Delaizir G., Morin C., Monnier J., Alleno E., Piarristeguy A., Pradel A., Goncalves A.P., Lopes E.B. Thermoelectric Properties of the α-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Crystalline Phase // Journal of Electronic materials. 2016. V. 45. P. 1447-1452. DOI: 10.1007/s11664-015-4063-3.
12. Globus T.R., Gaskill D.K., Groshens T. Optical characterization of As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films for optical interconnects // Materials and devices for silicon-based Optoelectronics. 1998. V. 486. P. 391-396.

## STUDY OF THE PHASE COMPOSITION OF THE Cu<sub>3</sub>As<sub>4</sub>Te<sub>9</sub>-CrAsTe<sub>3</sub> SYSTEM

*Ismaylova<sup>1</sup>.S.Sh*

### Summary

<sup>1</sup>*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M.F. Nagiyev National Academy of Sciences of Azerbaijan*

The phase composition and interactions in the Cu<sub>3</sub>As<sub>4</sub>Te<sub>9</sub>-CrAsTe<sub>3</sub> system were studied by methods of physicochemical analysis (DTA, RFA, MQA and determination of density and microhardness). It turned out that the phase diagram of the system is not quasi-binary. In the system at room temperature, solid solutions based on Cu<sub>3</sub>As<sub>4</sub>Te<sub>9</sub> reach 5 mol %, while solid solutions based on CrAsTe<sub>3</sub> have practically not been established. The dependence of microhardness and density on the composition of the Cu<sub>3</sub>As<sub>4</sub>Te<sub>9</sub>-CrAsTe<sub>3</sub> system has been



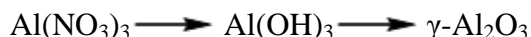
## NANO-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATALİZATORU İŞTİRAKI İLƏ METANDAN NANOKARBONUN ALINMASI

*İbrahimov H.C., Yusifov Y.H., Məlikli S.R.,  
İbrahimova Z.M., Ələsgərova S.M.*

AMEA-nın Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

**Açar sözlər:** Katalizator, daşıyıcı, zol-gel metod, metan, karbon nanoboruları

Respublikada böyük təbii qaz ehtiyatlarının mövcudluğu ondan təkə nəqliyyat vasitələri üçün mühərriklərdə yanacaq kimi deyil, eyni zamanda digər sahələrdə, məsələn, kompozitlər, keçirici örtüklər, boyalar, sorbentlər, yüksək potensiala malik nanokarbon materialların alınması istiqamətində istifadə perspektivləri açıq. Hazırda karbon nanoboruların və liflərinin əsas alınma üsulu karbohidrogen xammalının pirolizi hesab olunur. Digərlərinə nisbətən bu üsulla nanokarbonun alınması üçün çox yüksək temperatur və təzyiq tələb olunmur: prosesi adi kimyəvi reaktorlarda aparmaq və məhsulu daha yüksək çıxımla əldə etmək mümkündür. Son 20 ildə karbon nanoboruları, əsasən Fe, Co, Ni katalizatorları üzərində müxtəlif karbohidrogen xammallarının pirolizindən alınır və burada nanoölçülü məsələlərə malik daşıyıcıların seçilməsi karbon nanomateriallarının çıxımına, morfoloqiyası və ölçülərinə önəmli təsir göstərir [1-2]. Bu tip daşıyıcılar içərisində mükəmməl səthə malik və məsələlərinin ölçülərinə görə monodispers paylanması sayəsində katalitik cəhətdən yüksək seçiciliklə xarakterizə olunan nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ün sol-gel metodu ilə sintez istiqaməti aktuallığı ilə fərqlənir. Burada istifadə olunan stabilləşdirici-çökdürücü agent – aminlər Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-in hidrolizini həyata keçirməyə imkan verməklə yanaşı, həm də alınan Al(OH)<sub>3</sub> gelinin aqreqatlaşmasının da qaşısını almış olur. Alınan hissəciklər 800°C temperatur təsirindən parçalanır və yenidən kristallaşaraq  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostrukturunu əmələ gətirir:



$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalitinin RFA metodu ilə difraksiya maksimumlarına görə hesablanmış ölçüləri 4-6 nm təşkil etmiş,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> məsələlərinə hopdurma üsulu ilə Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> yerləşdirilmiş və reduksiya prosesi CVD qurğusunda 480-500°C-də 1 saat, hidrogenin həcmi sürəti 500 ml/dəq verilməklə həyata keçirilmişdir. Ni-in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-də miqdarı 0,5-2,0% küt. intervalında tənzimlənmişdir. Müəyyənləşdirilmişdir ki, Ni atomlarının nanosəviyyədə daşıyıcıya effektiv yerləşdirilməsi nəticəsində katalizatorun optimal miqdarlarında (1,5-2,0% küt.) karbon nanoboruların çıxımını təbii qazın və digər komponentlərin nisbətərini, verilmə sürətlərini, temperaturu tənzimləməklə optimallaşdırmaq mümkündür.

Sintez zamanı optimal temperaturun təyin edilməsi üçün prosesin temperaturu 550 ilə 900°C arasında tənzimləndirilmişdir. Kinetik məlumatlardan 900°C temperaturda karbon hissəciklərinin əmələ gəlmə sürətinin çox yüksək olduğu, bununla birlikdə katalizatorun sürətlə deaktivasiyaya uğradığı müəyyənləşdirilmişdir. Prosesi 900°C-dən yuxarı temperaturlarda aparmaq arzuolunmazdır, çünki bu zaman  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-in kubik modifikasiyasının qismən əmələ gəlməsi baş verir və bu da karbon nanohissəciklərinin böyüməsinə mənfi təsir göstərir. Digər tərəfdən, reaksiya temperaturunun 550°C-yə endirilməsi karbon məhsulunun çıxımının kəskin azalmasına gətirib çıxarır. Tədqiqatın nəticələri göstərmişdir ki, katalizatorun tərkibinə 2,0% küt. misin hopdurulma metodu ilə yerləşdirilməsi nəticəsində nanokarbonun çıxımında ikiqat artma müşahidə olunur: misin sistemə daxil edilməsi nəticəsində katalizatorun stabilliyi, işləmə müddəti yüksəlir, katalizator hissəcikləri üzərində koksəmələgəlmədə azalma müşahidə olunur [3-4].

### **Ədəbiyyat**

1. Ибрагимов Х.Д., Рустамли Г.Ю., Меликли С.Р. и др. Синтез и физико-химические свойства нанодисперсного оксида алюминия // Məruzələr. Reports. Доклады, v.71, №3-4, 2020, с.34-40.
2. Nikolaos D.C., Savvas L.D., Georgios I.S. The relationship between reaction temperature and carbon deposition on nickel catalysts based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> or SiO<sub>2</sub> supports during the biogas dry reforming reaction // Catalysis, 9, 2019, p.1-22.
3. Ibrahimov Hikmet, Malikli Sara, Ibrahimova Zenfira et.al. Ni-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for obtaining nanocarbon by decomposition of natural gas // Applied Petrochemical Research, 69, 2021, p.1-5.
4. Daniel T., José L., Isabel S. Co-, Cu- and Fe-doped Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the catalytic decomposition of methane into hydrogen and carbon nanofibers // Catalysis, 8, 2018, p.1-15.

### **NANO-Ni-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KATALİZATORU İŞTİRAKI İLƏ METANDAN NANOKARBONUN ALINMASI**

*Ibrahimov H.C., Yusifov Y.H., Malikli S.R., Ibrahimova Z.M., Ələsgərova S.M.*

#### **Xülasə**

Zol-gel metodu ilə Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-ün aminli birləşmələrlə hidrolizi həyata keçirilmiş, inkişaf etmiş səthə malik və məsamələrinin ölçülərinin monodispers paylanması sayəsində katalitik cəhətdən yüksək seçiciliklə xarakterizə olunan nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alınmışdır. Məsamələrinə 0,5-2,0% küt. Ni yerləşdirilmiş katalizatorun iştirakı ilə metanın CVD qurğusunda pirolizi həyata keçirilmişdir. Müəyyənləşdirilmişdir ki, katalizatorun optimal miqdarlarında karbon nanoboruların çıxımını təbii qazın və digər komponentlərin nisbətərini, verilmə sürətlərini, temperaturu tənzimləməklə idarə etmək mümkündür. Göstərilmişdir ki, katalizatorun tərkibinə misin yerləşdirilməsi nəticəsində katalizatorun stabilliyi, işləmə müddəti yüksəlir.

### **ПОЛУЧЕНИЕ НАНОУГЛЕРОДА ИЗ МЕТАНА ПРИ УЧАСТИИ НАНОКАТАЛИЗАТОРА Ni-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

*Ибрагимов Х.Д., Юсифов Ю.Г., Меликли С.Р., Ибрагимова З.М., Алескерова С.М.*

#### **Резюме**

Золь-гель методом проведен гидролиз Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с участием аминов, получен характеризующийся развитой поверхностью нано-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и благодаря равномерному распределению пор по размерам обладающий высокой избирательностью. Осуществлен пиролиз метана на установке CVD в присутствии катализатора, в порах которого размещено 0,5-2,0% масс Ni. Установлено, что при оптимальном содержании катализатора выход нанотрубок углерода можно контролировать регулированием соотношения природного газа и других компонентов, скорости их подачи и температуры. Показано, что размещением в порах катализатора меди возможно повышение стабильности и времени работы катализатора.

### **PRODUCTION OF NANO CARBON FROM METHANE IN THE PRESENCE OF Ni-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOCATALYST**

*Ibrahimov H.C., Yusifov Y.H., Malikli S.R., Ibrahimova Z.M., Alesgerova S.M.*

#### **Summary**

The sol-gel method was used to hydrolyze  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  with the participation of amines, obtained nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  characterized by a developed surface and due to the uniform pore size distribution has a high selectivity. Methane pyrolysis was carried out in a CVD unit in the presence of a catalyst with 0.5-2.0% wt. Ni placed in its pores. It was found that at the optimal content of the catalyst, the yield of carbon nanotubes can be controlled by regulating the ratio of natural gas and other components, their feed rate and temperature. It was shown that by placing copper in the pores of the catalyst, it is possible to increase the stability and operating time of the catalyst.

## **PbTe- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ SİSTEMİNDƏ $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$ ƏSASINDA BƏRK MƏHLULLAR**

*<sup>1</sup>Ağazadə A.İ., <sup>1</sup>Oruclu E.N., <sup>1</sup>Babanlı M.B.*

*<sup>1</sup>Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, AMEA  
[aytenagazade94@gmail.com](mailto:aytenagazade94@gmail.com)*

**Açar sözlər:**  $\text{PbTe}$ – $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sistemi, bərk məhlullar, tetradimitəbənzər quruluş, topoloji izolyatorlar

**Keywords:**  $\text{PbTe}$  –  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  –  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  system, solid solutions, tetradymite-like structure, topological insulators.

İşdə RFA üsulu ilə  $\text{PbTe}$  –  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  –  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sistemi  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  – “ $\text{PbSb}_4\text{Te}_7$ ” kəsiyi üzrə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ədəbiyyatda göstərilən  $\text{PbSb}_4\text{Te}_7$  tərkibli birləşmə mövcud deyil. Sistemdə  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  birləşməsi əsasında geniş (40 mol% - dən artıq) bərk məhlul sahəsi aşkar edilmişdir. Alınmış bərk məhlulların kristal qəfəs parametrləri Ritveld üsulu ilə hesablanmış və onların tərkibin xətti funksiyaları olmaları müəyyən edilmişdir.

### **Giriş**

$\text{A}^{\text{IV}} - \text{B}^{\text{V}} - \text{Te}$  sistemlərində ( $\text{A}^{\text{IV}} - \text{Ge, Sn, Pb}$ ;  $\text{B}^{\text{V}} - \text{Sb, Bi}$ ) əmələ gələn üçlü tetradimitəbənzər  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}_6\text{Te}_{10}$  və s. birləşmələr aşağı istilik keçiriciliyi olan termoelektrik materiallardır. Son zamanlarda aparılan tədqiqatlar bu birləşmələrin həm də üçölçülü topoloji izolyator xassəsinə malik olduğunu və bu səbəbdən spintronikada, kvant hesablamalarında, tibbdə və təhlükəsizlik sistemlərində istifadə üçün olduqca perspektivli olmalarını göstərdi [1-6].

$\text{PbTe} - \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  sistemi tetradimitəbənzər laylı quruluşlu binar və üçlü birləşmələr əsasında  $\text{Bi} \leftrightarrow \text{Sb}$  əvəzləməli bərk məhlulların axtarışı baxımından maraqlıdır. Bu qatılıq üçbucağının sərhəd sistemləri bir sıra işlərdə öyrənilmişdir.

Qeyd edilənləri nəzərə alaraq işdə  $\text{PbTe}$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  kvaziüçlü sistemində faza tarazlıqları tədqiqi davam etdirilmiş və bu sistemin  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  – “ $\text{PbSb}_4\text{Te}_7$ ” kəsiyi üzrə nəticələr verilmişdir.

### **Təcrübi hissə**

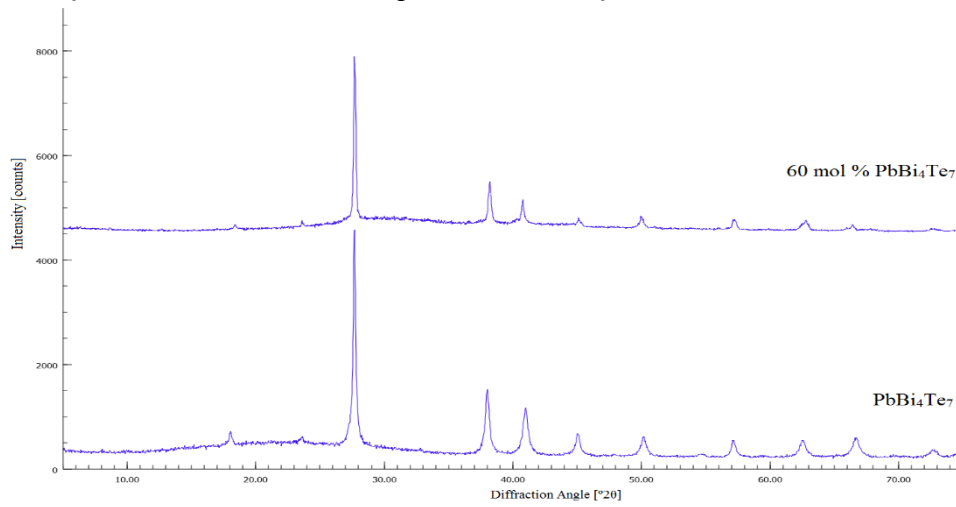
Tetradimitəbənzər üçlü birləşmələr bir qayda olaraq inkonqruent əriyirlər [7], ona görə də  $\text{PbTe}$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sisteminin xəlitələrinin hazırlanması üçün ilkin materiallar kimi konqruent əriyən binar birləşmələrdən istifadə etmək məqsəda uyğundur. Bu məqsədlə əvvəlcə  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ilkin birləşmələrini sintez edilmişdir. Sintez stexiometrik nisbətlərdə götürülmüş yüksək təmizlik dərəcəsinə malik olan elementar komponentlərin vakuum şəraitində ( $10^{-2}$  Pa) kvars ampulalarda birgə əridilməsi ilə alınmışdır. Əridilmə temperaturu müvafiq birləşmələrin ərimə nöqtəsindən [8]  $30$ - $50^\circ$  yuxarı olmuşdur. Sintez olunmuş birləşmələrin individualığı differensial termiki analiz (DTA) və rentgen faza analizi (RFA) üsulları ilə təsdiq edilmişdir.  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  – “ $\text{PbSb}_4\text{Te}_7$ ” kəsiyinin nümunələri  $1000$  K-də sintez edilmiş və maye haldan buzlu suya atılaraq tablandırılmışdır. Nümunələri tarazlıq halına

maksimal yaxınlaşdırmaq üçün onlar 730-750 K-də 800 saat ərzində termiki emaldan keçirilmişdir.

Alınmış xəlitələr RFA üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Nümunələrin toz difraktoqramları Bruker D8 PHASER (CuK $\alpha$  şüalanma,  $2\theta = 5^\circ - 75^\circ$  intervalında) difraktometri vasitəsilə alınmışdır.

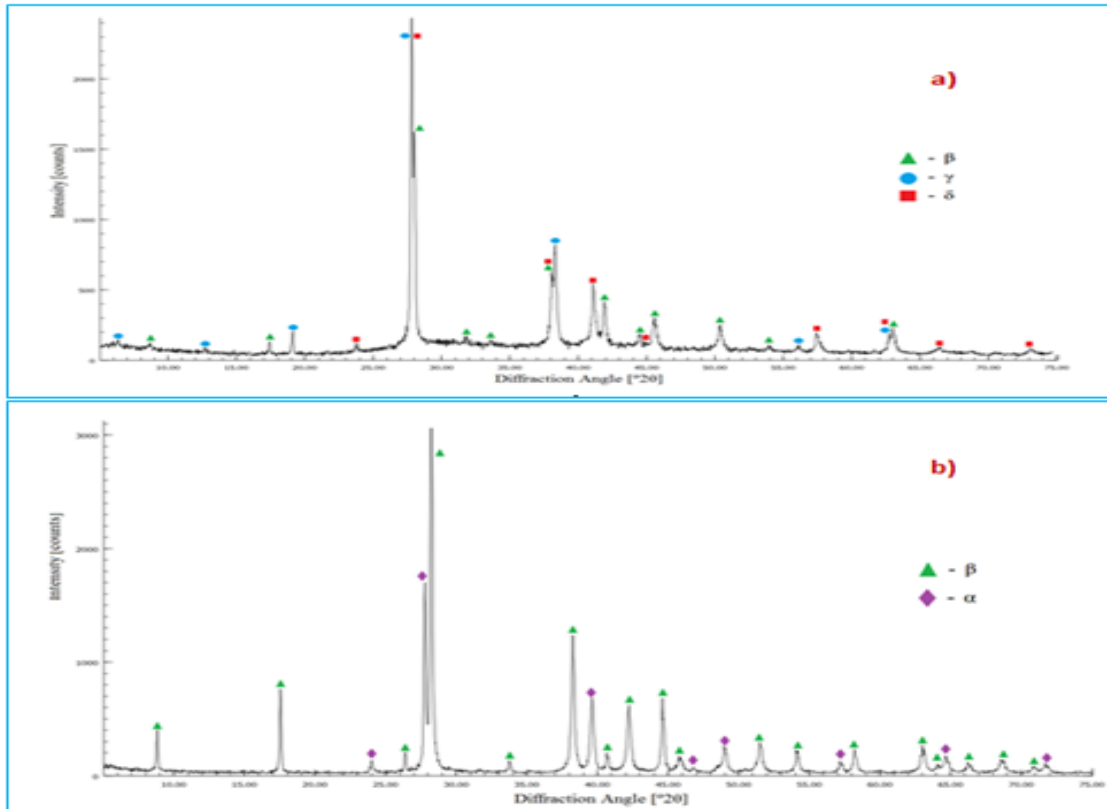
### Nəticələr və onların müzakirəsi

PbBi $_4$ Te $_7$  – “PbSb $_4$ Te $_7$ ” kəsiyi üzrə termiki emaldan keçirilmiş 20, 30, 40, 50, 60, 80 mol% PbBi $_4$ Te $_7$  tərkibli nümunələrin ovuntu difraktoqramları çəkilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 60və 80 mol% PbBi $_4$ Te $_7$  tərkibli xəlitələrin difraksiya mənzərələri tam oxşardır və PbBi $_4$ Te $_7$  birləşməsinin difraksiya mənzərəsi ilə keyfiyyətcə eynidir. Bu xəlitələrin difraksiya xətləri PbBi $_4$ Te $_7$  birləşməsinə nəzərən bir qədər böyük bucaqlara doğru sürüşür ki, bu da bərk məhlul əmələ gəlməsi nəticəsində qəfəs parametrlərinin dəyişməsilə bağlıdır. Nümunə üçün Şəkil 1-də 60 mol% PbBi $_4$ Te $_7$  tərkibli xəlitənin və müqayisə üçün PbBi $_4$ Te $_7$  birləşməsinin ovuntu difraktoqramları verilmişdir.



**Şəkil 1.** PbBi $_4$ Te $_7$ –“PbSb $_4$ Te $_7$ ” sisteminin 60 mol% PbBi $_4$ Te $_7$  tərkibli xəlitəsinin və PbBi $_4$ Te $_7$  birləşməsinin ovuntu difraktoqramları

Hazırladığımız 20 və 40 mol% PbBi $_4$ Te $_7$  (Şəkil 2) tərkibli nümunələrin difraktoqramları onların müvafiq olaraq 2 və 3 fazalı olduqlarını göstərir. 20 mol% PbBi $_4$ Te $_7$  tərkibli nümunənin difraktoqramında (Şəkil 2b)  $\alpha$ -fazanın əksolunma bucaqları PbTe-un difraksiya xətləri ilə üst-üstə düşür, Sb $_2$ Te $_3$  əsasında  $\beta$ -fazanın difraksiya xətləri isə təmiz Sb $_2$ Te $_3$ -ə nəzərən kiçik bucaqlar istiqamətində bir qədər sürüşür. Bu, Bi $_2$ Te $_3$ –Sb $_2$ Te $_3$  sisteminə fasiləsiz bərk məhlullar əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.



**Şəkil 2.** PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>–“PbSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>” sisteminin 40 (a) və 20 (b) mol% PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> tərkibli xəlitələrinin ovuntu rentgenoqramları

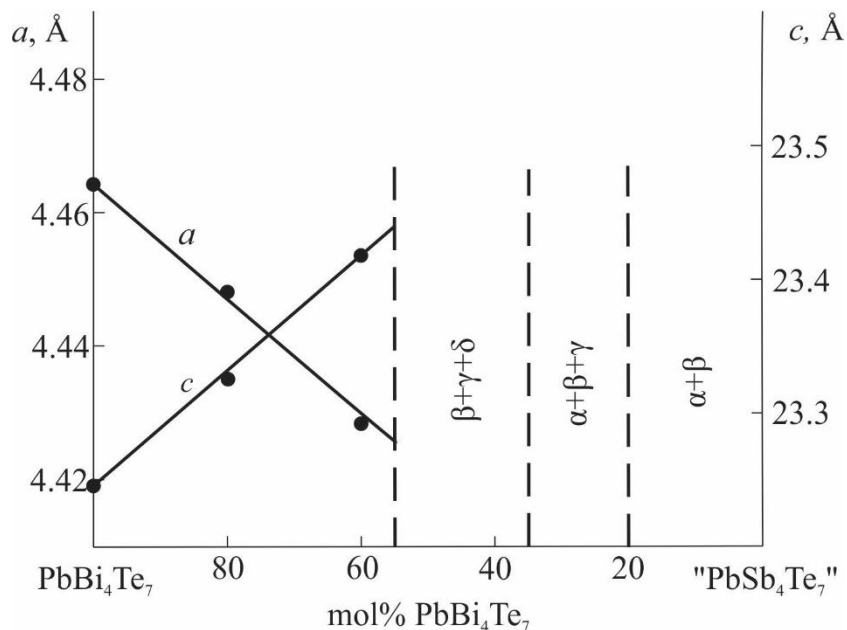
Ovuntu difraktoqramlarından Fullprof komputer proqramı vasitəsilə Ritveld metodu ilə bərk məhlulların kristal qəfəs parametrləri hesablanmışdır (Cədvəl 1). Onlara əsaslanaraq qəfəs parametrlərinin qatılıqdan asılılıq qrafikləri qurulmuşdur (Şəkil 3.) Şəkil 3-dən aydın görünür ki, hər iki parametr qatılıqdan asılı olaraq xətti dəyişir. Rentgenoqramların analizinə əsasən PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> – “PbSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>” kəsiyi üzrə nümunələr δ-, β+γ+δ, α+β+γ, α+β faza tərkiblərinə malikdir (Şəkil 3).

**Cədvəl 1.**

PbSb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>Te<sub>4</sub> xəlitələrinin qəfəs parametrləri.

Tərkib (mol %)	Faza tərkibi	Qəfəs parametrləri (Å)	
		<i>a</i>	<i>c</i>
PbBi <sub>4</sub> Te <sub>7</sub>		4.4198	23.4754
80	δ	4.4485	23.3176
60	δ	4.4521	23.2786
40	β+γ+δ	*4.4534	*23.2532
20	α+β	—	—
“PbSb <sub>4</sub> Te <sub>7</sub> ”	α+β	—	—

Qeyd: \*- işarəsi ilə göstərilmiş parametrlər γ-fazaya aiddir.



**Şəkil 4.** PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> – “PbSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>” kəsiyi üzrə qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılığı

Beləliklə, PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sistemi PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>– “PbSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>” kəsiyi üzrə tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, həmin kəsik üzrə PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> əsasında tetradimitəbənzər laylı quruluşlu geniş (~ 40 mol%) bərk məhlul sahəsi əmələ gəlir. Alınmış δ bərk məhlullar topoloji izolyator materialları kimi maraq kəsb edirlər.

#### Ədəbiyyat

1. Shevelkov A.V. Chemical aspects of thermoelectric material engineering. Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. P. 1–19.
2. Gayner C., Kar. K.K. Recent advances in thermoelectric materials. Progress Mater. Sci. 2016. V. 83. P. 330–382.
3. Shelimova L.E., Karpinski O.G., Konstantinov P.P., Avilov E.S., Kretova M.A., Zemskov V.S. Crystal Structures and Thermoelectric Properties of Layered Compounds in the ATe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (A = Ge, Sn, Pb) Systems. Inorg. Mater. 2004. V. 40. P. 451-460.
4. Pacile D., Ereemeev S. V., Caputo M., Pisarra M., De Luca O., Grimaldi I., Fujii J., Aliev Z. S., Babanly M. B., Vobornik I., Agostino R. G., Goldoni A., Chulkov E. V., Papagno M. Deep insight into the electronic structure of ternary topological insulators: A comparative study of PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> and PbBi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub>. Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters, P.1800341-8. 2018.
5. Papagno M., Ereemeev S., Fujii J., Aliev Z.S., Ba-banly M.B., Mahatha S., Vobornik I., Mamedov N., Pacile D., Chulkov E.V. Multiple Coexisting Dirac Surface States in Three-Dimensional Topo-logical Insulator PbBi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub>. ACS Nano. 2016. V. 10. P. 3518–3524.
6. Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S., Shevelkov A.V., Amiraslanov I.R. Phase Diagrams in Materials Science of Topological Insulators Based on Metal Chalcogenides. Russian J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 1703–1729.
7. Elagina E.I., Abrikosov N.Kh. Systems PbTe– Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Inorg. Chem. 1959. V. 4. P. 1638–1642
8. Massalski T. B. Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International 3, 2874, 1992

## SOLID SOLUTIONS BASED ON $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$ IN THE $\text{PbTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ SYSTEM

<sup>1</sup>Aghazade A.İ., <sup>1</sup>Orujlu E.N., <sup>1</sup>Babanly M.B.

<sup>1</sup>Institute of Catalysis and inorganic chemistry, ANAS  
[aytenagazade94@gmail.com](mailto:aytenagazade94@gmail.com)

$\text{PbTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Sb}_2\text{Te}_3$  system has been studied by DTA and RFA methods along the  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$ - " $\text{PbSb}_4\text{Te}_7$ " section. It was established that there is no compound with shown in the literature  $\text{PbSb}_4\text{Te}_7$  formula in the system, but wide (more than 60 mol%) area of solid solution area exists based on the  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  compound. The crystal lattice parameters of the obtained solid solutions were calculated by the Ritveld method and was established, that they are linearly depend on composition.

## $\text{Sb}_2\text{Te}_3+2\text{BiI}_3\leftrightarrow\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\text{SbI}_3$ QARŞILIQLI SİSTEMİNİN LİKVIDUS SƏTHİNİN PROYEKSIYASI

<sup>1</sup>Əhmədov E.C., <sup>2,3</sup>Əliyev Z.S., <sup>3</sup>Mahmudova M.A., <sup>1</sup>Babanlı M.B.

<sup>1</sup>Kataliz və Qeyri-üzvi kimya institutu, AMEA  
<sup>2</sup>Azərbaycan Dövlət Neft və Sənayesi Universiteti  
<sup>3</sup>Fizika institutu, AMEA  
[elvin.ehmedov.2014@mail.ru](mailto:elvin.ehmedov.2014@mail.ru)

**Açar sözlər:** bismut və stibium telluridləri, bismut və stibium telluroyodidləri, qarşılıqlı sistem, faza diaqramı, likvidus səthi, bərk məhlullar.

$\text{Sb}_2\text{Te}_3+2\text{BiI}_3\leftrightarrow\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\text{SbI}_3$  qarşılıqlı sistemində faza tarazlıqları differensial termiki analiz (DTA) və rentgenfaza analizi (RFA) üsulları ilə tədqiq edilmiş və sistemin likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, sistemdə  $\text{SbTeI}-\text{BiTeI}$  kəsiyi stabildir və ilkin birləşmələr əsasında geniş bərk məhlul sahələri əmələ gətirir. Likvidus səthi üzərində 5 fazanın ilkin kristallaşma sahəsi, həmçinin onları sərhədləndirən non- və monovariant tarazlıq nöqtələri və ayrılarının tipləri və koordinatları təyin edilmişdir.

## GİRİŞ

Yüksək texnologiyalar üçün xüsusi fiziki xassələrə malik müxtəlif təyinatlı yeni qeyri-üzvi funksional materialların alınması müasir materialşünaslığın aktual problemlərindən biridir. Belə materiallar sırasında pyezoelektrik, fotovoltaiq, termoelektrik, yarımkeçiri və topoloji izolyatorlarla yanaşı 3D Raşba spin parçalanması (RSP) nümayiş etdirən maddələr xüsusi yer tutur [1-6]. RSP xassəli materialların ən tipik nümayəndəsi  $\text{BiTeI}$  birləşməsidir [7-9].

Bu baxımdan stibium və bismutun xalkogenid və halogenidlərindən təşkil olunmuş çoxkomponentli sistemlər böyük maraq kəsb edir, çünki onlarda xalkohalogenid birləşmələri əsasında geniş əvəzolunma bərk məhlullarının əmələ gəlməsi gözlənilir.

Bu işdə  $\text{Sb}_2\text{Te}_3+2\text{BiI}_3\leftrightarrow\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\text{SbI}_3$  qarşılıqlı sistemin likvidus səthinin proyeksiyasına aid yeni nəticələr təqdim olunur.

Əvvəlki tədqiqatlarda biz  $\text{Sb}_2\text{Te}_3+2\text{BiI}_3\leftrightarrow\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\text{SbI}_3$  qarşılıqlı sisteminin bərkfaza tarazlıqları [10], bu sistemin  $\text{SbTeI}-\text{BiTeI}$  [11] və  $\text{SbTeI}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [12] politermik kəsikləri öyrənilmişdir.

## TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiqatlar üçün nümunələr Almaniyanın Alfa Aesar firmasından alınmış yüksək təmizlik dərəcəli (99.999%) elementar komponentlərdən istifadə etməklə hazırlanmışdır. İlkin

binar ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{SbI}_3$ ,  $\text{BiI}_3$ ) və üçlü ( $\text{SbTeI}$  və  $\text{BiTeI}$ ) birləşmələrin stexiometrik nisbətlərdə götürülmüş elementar komponentlər kvarts ampulalara yerləşdirilmiş, onların havası  $\sim 10^{-2}$  Pa qalığı təzyiqə qədər sorulmuş və ağızları oksigen-təbii qaz alovunda əridilərək bağlanmışdır. Tərkibində uçucu komponent (yod) olan birləşmələrin sintezi ikizonalı sobada aparılmışdır. Birləşmələri daha bircins halda almaq üçün onlar ərimə temperaturlarından  $\sim 30$ - $50$  K aşağıda termiki emal olunmuşdur. Bütün sintez olunmuş birləşmələr DTA və RFA üsulları ilə identifikasiya edilmişlər.

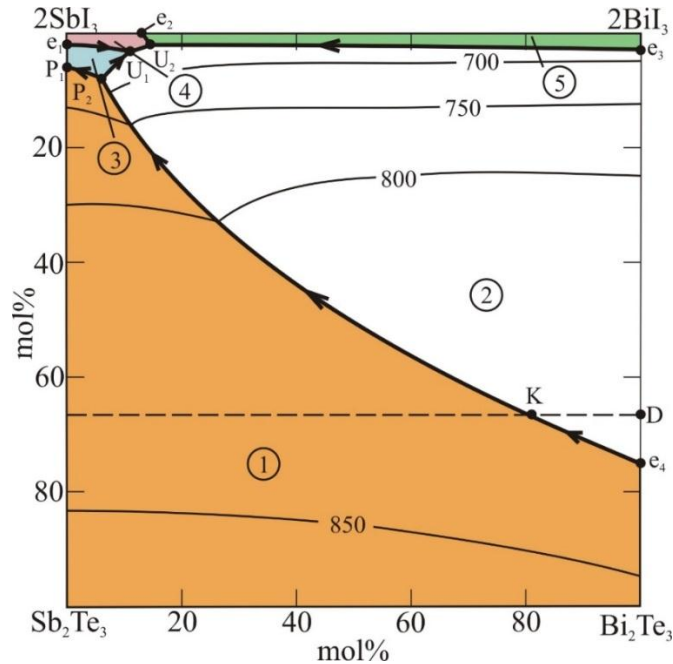
$\text{Sb}_2\text{Te}_3+2\text{BiI}_3\leftrightarrow\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\text{SbI}_3$  qarşılıqlı sisteminin bir sıra kəsikləri üzrə müxtəlif tərkibli nümunələr öncədən sintez və identifikasiya olunmuş binar və üçlü birləşmələrin vakuum şəraitində birgə əridilməsi ilə sintez edilmişdir. Alınmış ərintiləri tarazlıq halına maksimum yaxınlaşdırmaq üçün onlar solidusdan bir qədər aşağıda uzun müddət ( $\sim 500$  saat) termiki emaldan keçirilmişdir.

Termiki emal olunmuş nümunələr differensial termiki analiz (DTA) və rentgenfaza analizi(RFA) üsulları ilə tədqiq edilmişdir. DTA üçün NETZSCH 404 F1 Pegasus sistemi (10 K/dəq) qurğusu, RFA üçün Bruker D8 PHASER ( $\text{CuK}\alpha$  şüalanma,  $2\theta = 5^\circ - 75^\circ$  intervalında) difraktometri istifadə edilmişdir.

### NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

$\text{Sb}_2\text{Te}_3+2\text{BiI}_3\leftrightarrow\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\text{SbI}_3$  qarşılıqlı sisteminin likvidus səthini qurmaq üçün sintez edilmiş nümunələrin DTA və RFA nəticələri ilə yanaşı sərhəd kvazibinar sistemlərə aid məlumatlardan [13-16], həmçinin sistemdə bərkfaza tarazlıqlarına [10] və bəzi daxili kəsiklərə aid [11, 12] əvvəl aldığımız nəticələrdən istifadə olunmuşdur.

Likvidus səthinin proyeksiyası şəkl.1-də verilir. Göründüyü kimi, likvidus 5 ilkin kristallaşma sahələrindən ibarətdir. Ən geniş sahələr  $\alpha$ - və  $\gamma_2$ - fazalara aiddir ( $\alpha$ -  $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_3$ ,  $\gamma_2$ - $\text{BiTeI}$  əsasında bərk məhluldur).  $\text{SbI}_3$ ,  $\text{BiI}_3$  və  $\text{SbTeI}$  birləşmələri əsasında  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ - və  $\gamma_1$ - fazalarının likvidus səthləri  $\text{SbI}_3$ - $\text{BiI}_3$  sərhəd sistemi boyunca nazik zolaqlar şəklindədir. Bu, onların kristallaşma temperaturlarının  $\alpha$ - və  $\gamma_2$ - fazalarla müqayisədə çox aşağı olması ilə əlaqədardır.



**Şəkil 1.**  $\text{Sb}_2\text{Te}_3+2\text{BiI}_3\leftrightarrow\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\text{SbI}_3$  qarşılıqlı sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlk kristallaşma sahələri: 1- $\alpha$ ; 2- $\gamma_2$ ; 3- $\gamma_1$ ; 4- $\beta_1$ ; 5- $\beta_2$ .



Göstərilən ilkin kristallaşma sahələri bir-birilə bir sıra monovariant tarazlıq əyriləri və nonvariant tarazlıq nöqtələri ilə səhədlənirlər. Sistemdə müşahidə olunan bütün nonvariant və monovariant tarazlıqların tipləri və koordinatları cədvəl 1 və 2 –də verilir.

**Cədvəl 1.**

$Sb_2Te_3+2BiI_3 \leftrightarrow Bi_2Te_3+2SbI_3$  qarşılıqlı sistemində nonvariant tarazlıqlar

Likvidusda Nöqtə	Tarazlıq	Tərkib, mol%			T,K
		$Sb_2Te_3$	$Bi_2Te_3$	$2SbI_3$	
D	$L \leftrightarrow BiTeI$	–	66,67	–	828
$e_1$	$L \leftrightarrow SbTeI + SbI_3$	1	–	99	444
$e_2$	$L \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2$	–	–	87	418
$e_3$	$L \leftrightarrow BiTeI + BiI_3$	–	2	–	680
$e_4$	$L \leftrightarrow Bi_2Te_3 + BiTeI$	–	75	–	823
$P_1$	$L + Sb_2Te_3 \leftrightarrow SbTeI$	5	–	95	645
$P_2$	$L + \alpha + \gamma_2 \leftrightarrow \gamma_1$	8	–	85	665
$U_1$	$L + \gamma_1 \leftrightarrow \beta_1 + \gamma_2$	3	–	86	442
$U_2$	$L + \gamma_2 \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2$	2	–	84	438

**Cədvəl 2.**

$Sb_2Te_3+2BiI_3 \leftrightarrow Bi_2Te_3+2SbI_3$  qarşılıqlı sistemində monovariant tarazlıqlar

Likvidusda əyri	Tarazlıq	T,K
$e_4K$	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$	823-810
$KP_2$	$L + \alpha \leftrightarrow \gamma_2$	810-665
$P_2P_1$	$L + \alpha \leftrightarrow \gamma_1$	665-645
$P_2U_1$	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	665-442
$e_1U_1$	$L \leftrightarrow \beta_1 + \gamma_1$	444-442
$U_1U_2$	$L \leftrightarrow \beta_1 + \gamma_2$	442-438
$U_2e_2$	$L \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2$	438-418
$e_3U_2$	$L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_2$	680-438

Baxılan sistemdə faza tarazlıqlarının maraqlı xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki,  $e_4$ -evtektika nöqtəsindən çıxan evtektik tarazlıq əyrisi ( $e_4K$ )  $SbTeI$ – $BiTeI$  kvazistabil kəsiyini kəşib keçir və bu kəşik üzərində (şək., K-nöqtəsi) peritektik tarazlıq əyrisinə ( $KP_2$ ) çevrilir. Ona görə də cədvəl 2–də həmin əyri 2 müstəqil əyri ( $e_4K$  və  $KP_2$ ) kimi göstərilmişdir.

$Sb_2Te_3+2BiI_3 \leftrightarrow Bi_2Te_3+2SbI_3$  qarşılıqlı sisteminin likvidus səthinin proyeksiyasına aid aldığımız yeni nəticələr verilmiş tərkibli  $\alpha$ -,  $\gamma_1$ - və  $\gamma_2$ -fazaların sintezi və monokristallarının yetişdirilməsi üçün istifadə oluna bilər.

### Ədəbiyyat

- Jiang Y., Asmar M.M., Han X.Y., Ozerov M., Smirnov D., Salehi M., Oh S., Jiang Z., Tse W.K., Wu L. Electron-Hole Asymmetry of Surface States in Topological Insulator  $Sb_2Te_3$  Thin Films Revealed by Magneto-Infrared Spectroscopy // Nano lett., 2020, v.20, №6, p.4588-4593.
- Lamuta C., Campi D., Cupolillo A., Aliev Z.S., Babanly M.B., Chulkov E.V., Politano A., Pagnotta L. Mechanical properties of  $Bi_2Te_3$  topological insulator investigated by density functional theory and nanoindentation // Scripta Materialia, 2016, v.121, p.50–55.
- Li X., Lou C., Li X., Zhang Y., Liu Z., Yin B.  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  thermophotovoltaic cells for low temperature infrared radiation // J. Phys. D: Appl. Phys., 2020, v.53, p.035102-035107.
- Koc H., Palaz S., Mamedov A.M., Ozbay E. Optical, electronic, and elastic properties of some  $A^5B^6C^7$  ferroelectrics (A= Sb, Bi; B= S, Se; C= I, Br, Cl): First principle calculation. ferroelectrics, 2017, v.511, №1, p.22-34.

5. Guo S.D., Zhang A.X., Li H.C. Potential 2D thermoelectric material ATeI (A= Sb and Bi) monolayers from a first-principles study // *Nanotechnology*, 2017, v.28, №44, p.445702-445710.
6. Tablero C. Optical properties of Sb (Se, Te) I and photovoltaic applications // *J. Alloys. Compd.*, 2016, v.678, p.18-22.
7. Ishizaka K., Bahramy M.S., Murakawa H. et al. Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI // *Nat. Mater.*, 2011, v.10, №7, p.521-526.
8. Landolt G., Ereemeev S.V., Koroteev Y.M., Slomski B., Muff S., Neupert T., Kobayashi M., Strocov V.N., Schmitt T., Aliiev Z.S., Babanly M.B., Amiraslanov I.R., Chulkov E.V., Osterwalder J., Dil J.H. Disentanglement of Surface and Bulk Rashba Spin Splittings in Noncentrosymmetric BiTeI. *Rev Phys.Rev.Letters*, 2012, v.109, №11, p.1-5
9. Wu L., Yang J., Zhang T., Wang S., Wei P., Zhang W., Chen L., J.Yang. Enhanced thermoelectric performance in the Rashba semiconductor BiTeI through band gap engineering // *J. Phys. Condens. Matter*, 2016, v.28, №8, p.1-7
10. Ахмедов Э.Дж., Алиев З.С., Салимов З.Э., Бабанлы М.Б. Взаимная система  $Sb_2Te_3+2BiI_3 \leftrightarrow Bi_2Te_3+2SbI_3$  / VIII Всероссийская конференция с международным участием «ФАГРАН-2018», Воронеж, 2018, с.397
11. Ahmadov E.J., Babanly D.M., Aliyev Z.S., Zlomanov V.P. Phase equilibria in the system SbTeI-BiTeI // *New. Mater.Comp.Appl*, 2019, v.3, №2, p.87-93
12. Ahmadov E.J.. Physico-chemical interaction in the SbTeI–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> system // *Az. Chem. J.*, 2020, №3, p.46-49.
13. Babanly, M.B., Tedenac, J.C., Aliyev, Z.S., Balitsky, D.V. Phase equilibria and thermodynamic properties of the system Bi–Te–I // *J.alloys. compd.*, 2009, v.481, №1-2, p.349-353.
14. Aliiev Z.S., Babanly M.B., Shevelkov A.V., Babanly D.M., Tedenac J.C. Phase diagram of the Sb–Te–I system and thermodynamic properties of SbTeI // *Int. J. Mater. Res.*, 2012, v.103, №3, p.290-295.
15. Абрикосов Н.Х. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе М.: Наука, 1975, 220 с.
16. Кулиев А.А., Румянцева З.П., Бабанлы М.Б., Кулиев Р.А. Системы  $AsI_3-SbI_3$ ,  $AsI_3-BiI_3$ ,  $SbI_3-BiI_3$  // *ЖНХ*, 1977, т.22, с.2598-2599.

### **LIQUIDUS SURFACE PROJECTION OF THE $Sb_2Te_3+2BiI_3 \leftrightarrow Bi_2Te_3+2SbI_3$ RECIPROCAL SYSTEM**

*Ahmadov E.J., Aliiev Z.S., Makhmudova M.A., Babanly M.B.*

Phase equilibria in the  $Sb_2Te_3+2BiI_3 \leftrightarrow Bi_2Te_3+2SbI_3$  reciprocal system were studied by differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction analysis (XRD) and its liquid surface projection was constructed. It was found that the SbTeI-BiTeI cross section is stable and forms wide solid solution areas based on the primary compounds. The primary crystallization area of 5 phases, as well as the types and coordinates of the non- and monovariant equilibria were determined.

# Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>(Se<sub>6</sub>)-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub>SİSTEMLƏRİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI

<sup>1</sup>Əmiraslanova A.C., <sup>2</sup>Babanlı K.N., <sup>1</sup>Alverdiyev I.J., <sup>1</sup>Yusibov Y.Ə.,

<sup>1</sup>Gəncə Dövlət Universiteti

<sup>2</sup>Kataliz və qeyri-üzvi kimya institutu, AMEA  
[ialverdiyev73@gmail.com](mailto:ialverdiyev73@gmail.com)

**Açar sözlər:** gümüş-silisiyum xalkogenidləri, arqirodit tipli fazalar, faza tarazlıqları, bərk məhlullar, polimorf çevrilmə.

**Keywords:** silver-silicon chalcogenides, argyrodite type phases, phase equilibria, solid solutions, polymorphic transformation.

İşdə Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub>və Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> sistemləri DTA və RFA üsulları ilə tədqiq olunmuş, onların T-x faza diaqramları qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, hər iki sistem kvazibinardır və ilkin birləşmələrin yüksəktemperaturlu kubik modifikasiyaları arasında fasiləsiz, Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>və Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub> birləşmələrinin aşağıtemperaturlu modifikasiyaları əsasında isə məhdud əvəzolunma bərk məhlulları əmələ gətirir. Bərk məhlulların əmələ gəlməsi sulfid və selenid birləşmələrinin polimorf çevrilmə temperaturlarının azalması ilə müşayiət olunur.

## GİRİŞ

Gümüşün mürəkkəb xalkogenidləri, həmçinin onlar əsasında bərk məhlullar və aşqarlanmış fazalar qarışıq ion-elektron keçiriciliyinə, termoelektrik, fotoelektrik, optik və s. xassələrə malik olan funksional materiallardır [1, 2]. O cümlədən, Ag<sub>8</sub>BX<sub>6</sub> tipli (B-Si, Ge, Sn; X-S, Se, Te)birləşmələr (argirodit mineralının sintetik analoqları) Ag<sup>+</sup> kationuna görə yüksək ion keçiriciliyinə malik olub, ionselektiv elektrodlar, bərk elektrolitlər və s. kimi tətbiq üçün perspektivlidir [3-7].

Ədəbiyyatdan [1-3] məlumdur ki, arqirodit tipli əksər birləşmələr polimorf fazalar olub nisbətən aşağı temperaturlarda (50-250<sup>0</sup>C) polimorf çevrilmələrə məruz qalırlar. O cümlədən, Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>birləşməsi 940<sup>0</sup>C-də açıq maksimumla əriyir və 234<sup>0</sup>C-də polimorf çevrilməyə uğrayır, Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>birləşməsi isə 930<sup>0</sup>C-də konrquent əriyir və 10 və 40<sup>0</sup>C temperaturlarda polimorf çevrilmələrə məruz qalır. Hər iki birləşmənin yüksəktemperaturlu modifikasiyası kubik (F.qr. F43m) quruluşa, otaq temperaturu modifikasiyaları isə ortorombik (Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>- F.qr. Pna2<sub>1</sub>, Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>- F.qr. P4<sub>2</sub>32)quruluşmalıkdırlar. Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> birləşməsi kubik qəfəsdə kristallaşır (F.qr. F43m).

Qeyd edilənlər göstərir ki, Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub>və Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> sistemlərində kubik quruluşlu fasiləsiz yüksək bərk məhlul sıralarının əmələgəlməsinə gətirib çıxara bilər.

Təqdim olunan işin məqsədi müvafiq anionəvəzləməli bərk məhlullar almaq üçün Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub>və Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> sistemlərində faza tarazlıqlarının tədqiqidir.

## TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiqatlar üçün əvvəlcə ilkin üçlü birləşmələr sintez edilmişdir. Sintezlər Alfa Aesar firmasının istehsalı olan yüksək təmizlik dərəcəsinə malik bəsit maddələrin stexiometrik nisbətdə götürülmüş qarışıqlarının kvars ampulalarda vakuum şəraitində (10<sup>-2</sup>Pa) əridilməsi ilə aparılmışdır. Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>və Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>birləşmələrinin ərimə temperaturlarında kükürdün və selenin buxar təzyiqi yüksək olduğundan [8] onların sintezi maili sobada ikizonalı rejimdə aparılmışdır.

Sintez olunan birləşmələrin fərdiliyi DTA və RFA üsulları ilə təsdiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, qızma termogramları əsasında müəyyən edilmiş ərimə və polimorf çevrilmə temperaturları, həmçinin ovuntu rentgenoqramları əsasında hesablanmış kristal qəfəs parametrləri ədəbiyyat məlumatlarına uyğun gəlir.

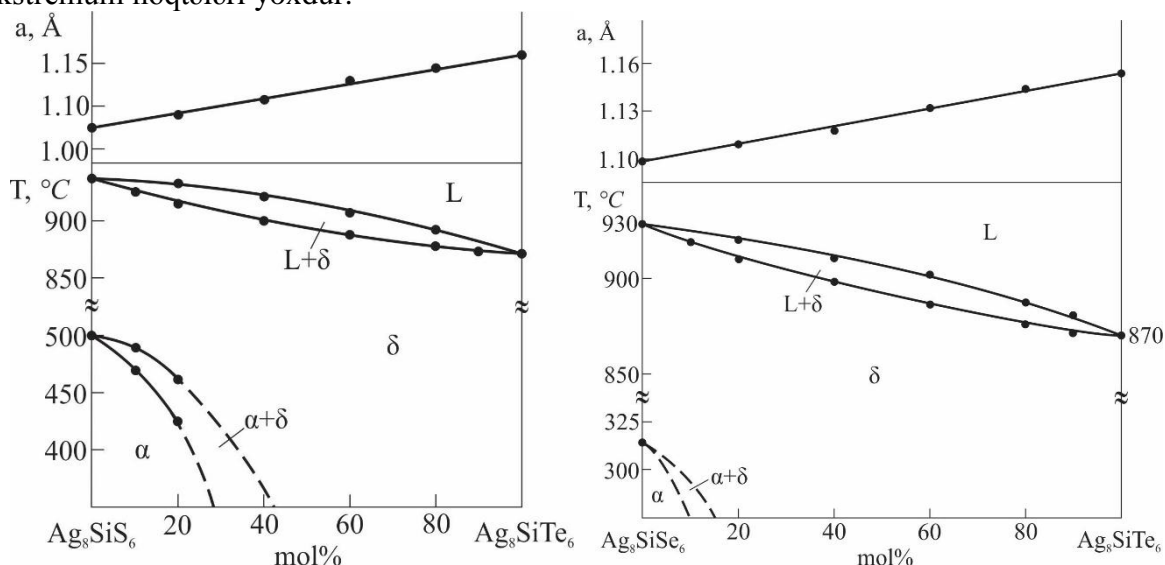
İlkin birləşmələrin müxtəlif nisbətlərdə qarışıqlarının vakuullaşdırılmış kvars ampulalarda əridilməsi ilə Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub>və Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub>sistemlərinin müxtəlif tərkibli nümunələri hazırlanmışdır. Xəlitələri tarazlıq halına gətirmək üçün onlar uzun müddət

(500s.) 600<sup>0</sup>C-də saxlanmışdır. Hər tərkib üçün iki nümunə hazırlanmışdır, onlardan biri termiki emaldan sonra sobada tədricən soyudulmuş, digəri isə ampulanı 600<sup>0</sup>C-dən soyuq suya atmaqla tavlandırılmışdır.

Tədqiqatlar DTA (NETZSCH 404 F1 Pegasus sistemi) və RFA (Bruker D8 ADVANCE difraktometri) üsulları ilə aparılmışdır.

### TƏCRÜBİNƏTİCƏLƏRVƏONLARINMÜZAKİRƏSİ

Təcrübi nəticələrin analizi nümunələrin tarazlıq halında olmasını təsdiq etmiş və hər iki sistemin faza diaqramı qurmağa imkan vermişdir (şək.). Göründüyü kimi, Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> və Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> sistemləri müvafiq dörlü sistemlərin kvazibinar kəsikləridir. Hər iki sistemdə komponentlərin maye halda və kubik quruluşu yüksək temperaturu kristallik modifikasiyalar halında bir birində tam həll olurlar. Likvidus və solidus ayrılıqları üzərində ekstremum nöqtələri yoxdur.



**Şəkil.** Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> və Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> sistemlərinin faza diaqramları

Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> sistemində bərk məhlulların əmələ gəlməsi polimorf çevrilmə temperaturunu kəskin azaldır və tərkibi >50 mol% Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> olan nümunələr otaq temperaturunda kubik quruluşa malikdir.

Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> sistemində isə Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub> birləşməsindən fərqli olaraq xəlitələrdə polimorf çevrilməyə uyğun termiki effektlər müşahidə olunmamışdır. RFA nəticələrinə görə >15 mol% Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> tərkibli nümunələr kubik quruluşlu bərk məhlullardır. Bu göstərir ki, Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub> birləşmənin polimorf çevrilmə temperaturu da bərk məhlulların əmələ gəlməsilə kəskin azalır.

RFA nəticələri faza diaqramını təsdiq etmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 900K-dən tavlandırılmış bütün nümunələr, ilkin birləşmələr də daxil olmaqla, kubik qəfəs üçün xarakterik olan difraksiya mənzərəsinə malikdirlər. Yavaş soyudulmuş nümunələrin RFA nəticələri isə göstərdi ki, onlar üç müxtəlif faza tərkibinə malikdirlər: α-, δ- və α+δ (şək.). Toz difraktoqramları əsasında bərk məhlulların kristal qəfəs parametrləri hesablanmış və müəyyən edilmişdir ki, yüksək temperaturu kubik quruluşlu bərk məhlulların qəfəs periodununun tərkibdən asılılıqları Veqard qaydasını ödəyir (şək.).

### ƏDƏBİYYAT

1. Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993, 342 с.
2. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te, ed. by Gurinder Kaur Ahluwalia, Springer, 2016.

3. Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. т.1, изд.С.- Петерб.ун-та: 2000, 616 с
4. Li L., Liu Y., Dai J., Hong A., Zeng M., Yan Z. High thermoelectric performance of superionic argyrodite compound  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  // J. Mater. Chem. C, 2016, v.4, p.5806-5813
5. Jiang Q., Li S., Luo Y., Xin J., Li S., Li W., Zhao G., Yang J. Ecofriendly Highly Robust  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ -Based Thermoelectric Composites with Excellent Performance Near Room Temperature // ACS Appl Mater Interfaces. 2020, v.12(49), p. 54653-54661.
6. Semkiv I.V., Ilchuk H., Pawlowski M., Kusnezh V.  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  argyrodite synthesis and optical properties. // Opto-Electronics Review, 2017, v.25, p.37-40
7. Chen H.M., Maohua C., Adams S. Stability and ionic mobility in argyrodite-related lithium-ion solid electrolytes // Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, v.17, p. 16494-13
8. Эмсли Дж. ЭЛЕМЕНТЫ. Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. 256с.

### PHASE RELATIONS IN THE $\text{Ag}_8\text{SiS}_6(\text{Se}_6)$ - $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$ SYSTEMS

<sup>1</sup>Amiraslanova A.J., <sup>2</sup>Babanly K.N., <sup>1</sup>Alverdiyev I.J., <sup>1</sup>Yusibov Y.A.,

<sup>1</sup>Ganja State University

<sup>2</sup>Institute of Catalysis and Inorganic chemistry, ANAS  
ialverdiyev73@gmail.com

The  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ - $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  and  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ - $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  systems were investigated by using DTA and XRD methods. The phase diagrams of pointed systems were plotted. It is established that the systems are quasibinary and characterized by formation of a continuous series of solid solutions between the high-temperature cubic modifications while between low-temperature  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  and  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$  modifications the limited solid solutions are formed. The formation of solid solutions is accompanied by a decrease in the temperatures of polymorphic transformations of sulfide and selenide compounds.

### $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ - $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ SİSTEMİNDƏ BƏRK MƏHLULLARIN ALINMASI VƏ RENTGENOQRAFİK TƏDQIQI

<sup>1</sup>Əşirov G.M., <sup>1</sup>Məşədiyeva L.F., <sup>2</sup>Yusibov Y.Ə., <sup>1</sup>Babanlı M.B.

<sup>1</sup>AMEA M.Nağıyev ad. Kataliz və Qeyri-üzvi kimya İnstitutu

<sup>2</sup>Gəncə Dövlət Universiteti

**Açar sözlər:** gümüş-silisyum xalkogenidləri, gümüş-germanium xalkogenidləri, argirodit tipli fazalar, faza tarazlıqları, bərk məhlullar, polimorf çevrilmə.

**Key words:** silver chalcogenides, phases of the argyrodite family, phase equilibria, solid solutions, polymorphic transformations

**Ключевые слова:** халькогениды серебра, фазы семейства аргиродита, фазовые равновесия, твердые растворы, полиморфные превращения

İşdə  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ - $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  sistemi DTA və RFA üsulları ilə tədqiq olunmuşdur. Sistemdə ilkin birləşmələrin yuxarı- və aşağıtemperaturlu modifikasiyaları əsasında fasiləsiz bərk məhlulların əmələgəlməsi müəyyən edilmişdir. Aşağıtemperaturlu bərk məhlulların rentgenoqrafik tədqiqi nəticəsində onların kristal qəfəs parametrləri hesablanmışdır.

### Giriş

Mis və gümüş əsasında binar və mürəkkəb xalkogenidlər perspektivli funksional materiallardır [1]. Xüsusilə, mis və gümüşün IV və V qrupların ağır p-elementləri ilə xalkogenidləri termoelektrik materiallar kimi maraq kəsb edir [2, 3]. Bu sinif birləşmələrin bir sıra nümayəndələri qarışıq ion-elektron keçiriciliyinə malikdirlər və fotoelektrod

materiallarının, elektrokimyəvi günəş enerjisi çeviricilərinin, ion seçici sensorların, fotoelektrokimyəvi vizualizatorların, ionistorların və s. hazırlanmasında geniş istifadə edilə bilənlər [4-5]. Son illərin tədqiqat işləri [6-8] ümumi formulu  $A_8B^{IV}X_6$  (A-Cu, Ag;  $B^{IV}$ -Si, Ge, Sn; X-S, Se, Te) olan arqrodit ailəsi birləşmələrinin bir sıra qiymətli funksional xüsusiyyətlərə malik olduğunu göstərmişdir. Bu səbəbdən bu birləşmələr bir çox tədqiqat qruplarının araşdırma obyektidir.

Bu iş  $Ag_2S-SiS_2-GeS_2$  üçlü sistemin kompleks fiziki-kimyəvi tədqiqatının bir hissəsidir və  $Ag_8SiS_6-Ag_8GeS_6$  sistemindəki faza tarazlıqlarının öyrənilməsinə həsr edilmişdir.

Tədqiq edilən kəsiyin ilkin birləşmələri kifayət qədər öyrənilmişdir.  $Ag_8SiS_6$  birləşməsi 1231 K-də konqruent olaraq əriyir və 526 K-də polimorf çevrilməyə malikdir [9]. Aşağı temperatur modifikasiyası  $Ag_8SiS_6$  ortorombikdir (fəza qrupu -  $Pmn2_1$ , qəfəs parametrləri  $a = 15.024$ ,  $b = 7.428$ ,  $c = 10.533$  Å) və yüksək temperaturlu modifikasiyası kubik ( $F-43m$ )  $a = 10.63$  Å) quruluşa malikdir [9,10].

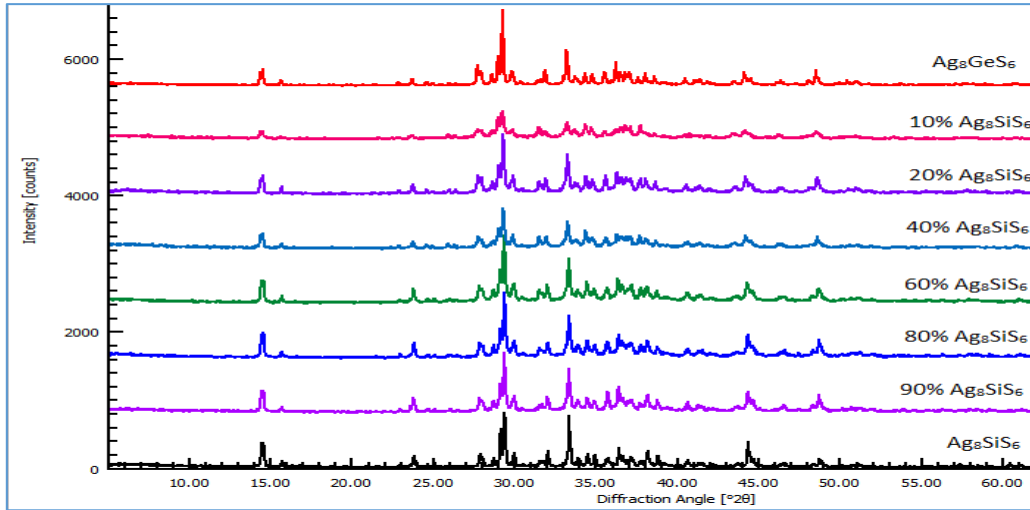
$Ag_8GeS_6$  birləşməsi 1223 K-də konqruent olaraq əriyir və 493 K-də polimorf çevrilməyə malikdir [9]. Aşağı temperatur modifikasiyası  $Ag_8SiS_6$  ortorombikdir (fəza qrupu  $Pna2_1$ ,  $a = 15.149$  Å,  $b = 7.476$  Å,  $c = 10.589$  Å,) və yüksək temperatur modifikasiyası kubik (fəza qrup  $F-43m$ ,  $a = 10.706$  Å) quruluşa malikdir [10,11].

### Tədqiqatlar və nəticələrin analizi

Tədqiqatların aparılması üçün ilk növbədə  $Ag_8SiS_6$  və  $Ag_8GeS_6$  birləşmələri sintez edilmişdir. Sintez yüksək təmizliyə malik müvafiq bəsitməddələrin stexiometrik nisbətə götürülmüş qarışıqlarının kvartir sampaullarda vakuum şəraitində ( $10^{-2}$  Pa) əridilməsi ilə aparılmışdır. Hər iki birləşmənin ərimə temperaturunda kükürdün ( $T_{qay}=718$  K) doymuş buxar təzyiqi yüksək olduğundan onların sintezində iksosobada iksosobada rejimdə aparılmışdır. Kənar birləşmələr sintez edildikdən sonra DTA (NETZSCH 404 F1 Pegasus sistemi) və RFA (Bruker D8 ADVANCE və D2 Phaser difraktometrlər,  $CuK_{\alpha}$ -şüalanması) üsulları ilə identifikasiya edilmişdir.  $Ag_8SiS_6-Ag_8GeS_6$  kəsiyi üzrə müxtəlif tərkibli xəlitələr sintez edilmişdir. Hazırlanmış xəlitələrin maksimal homogenləşməsi üçün onlar ilkin olaraq 720 K-də (700 s) termiki emal edilmişdirlər.  $Ag_8SiS_6-Ag_8GeS_6$  sisteminin ilkin birləşmələrinin polimorf çevrilməsi olduğu səbəbindən yüksək temperaturlu fazanın aşağı temperaturlu fazaya tam keçməsinə təmin etmək üçün xəlitələr həmçinin 420 K-də (100 s) termiki emaldan keçirilmişdir.

Hazırlanmış nümunələrin tədqiqatları DTA və RFA üsulları ilə aparılmışdır.

DTA və RFA nəticələri  $Ag_8SiS_6-Ag_8GeS_6$  sistemində ilkin birləşmələrin yüksək- və aşağı temperaturlu kristallik modifikasiyaları əsasında fasiləsiz bərk məhlulların əmələgəlməsini göstərdi. Otaq temperaturunda aparılmış RFA nəticələri (**Şəkil 1**) sistemdə aşağı temperaturlu modifikasiyalar halında tam qarşılıqlı həllolmanı təsdiq edir. **Şəkil 1**-dən görüldüyü kimi, aralıq nümunələrin diffraksiya mənzərələri ilkin birləşmələrin diffraksiya mənzərələri ilə eynidir və  $Ge \rightarrow Si$  əvəzlənməsi zamanı əsas əksölünmə xəttlərinin kiçik bucaqlardan böyüklərə doğru sürüşməsi müşahidə olunur. Bu isə sistemdə fasiləsiz bərk məhlulların əmələgəlməsini təsdiq edir.



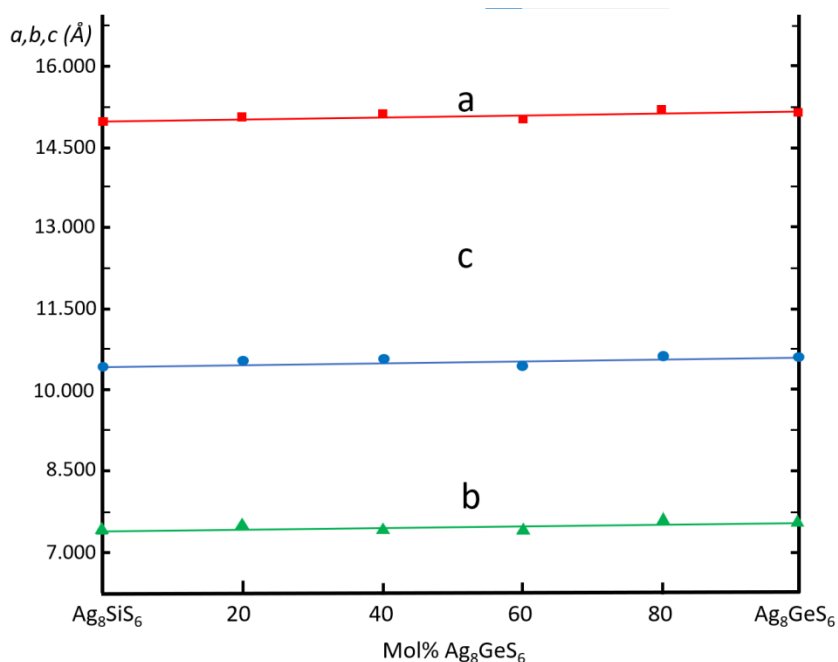
Şəkil 1.  $\text{Ag}_8\text{Si}_6\text{-Ag}_8\text{Ge}_6$  sisteminin xəlitələrinin ovuntu rentgenoqramları.

Cədvəl.

$\text{Ag}_8\text{Si}_6\text{-Ag}_8\text{Ge}_6$  bərk məhlullarının kristal qəfəs parametrləri

Tərkib, mol% $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$	Kristal qəfəs parametrləri, Å		
	a	b	c
0 ( $\text{Ag}_8\text{Si}_6$ )	15,026	7,438	10,531
20	15,075	7,441	10,542
40	15,092	7,452	10,556
60	15,096	7,460	10,562
80	15,126	7,469	10,577
100 ( $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ )	15,144	7,471	10,591

$\text{Ag}_8\text{Si}_6\text{-Ag}_8\text{Ge}_6$  sisteminin xəlitələrinin ovuntu rentgenoqramları NETZSCHProteusSoftware proqramı ilə indekslənməmişdir və alınmış bərk məhlulların kristal qəfəs parametrləri hesablanmışdır (Cədvəl, Şəkil.2).



**Şəkil 2.**  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ - $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  bərk məhlullarının kristal qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılıqları

*İş Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondunun qismən maliyyə dəstəyi ilə yerinə yetirilmişdir. Qrant № EİF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.*

#### Ədəbiyyat

1. Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993, 342 с.
2. Dahshan A., Hegazy, H. H., Aly, K. A., Sharma, P. Semiconducting Ge-Se-Sb-Ag chalcogenides as prospective materials for thermoelectric applications. *Physica B: Condensed Matter*, 2017, v.526, pp. 117–121.
3. Gayner C., Kar K.K. Recent advances in thermoelectric materials // *Progress in Materials Science*, 2016, v.83, pp. 330–382.
4. Hoang K., Mahanti S.D., Atomic and electronic structures of I-V-VI<sub>2</sub> ternary chalcogenides // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2016, v.1, pp.51-56.
5. Lin Y., Fang S., Su D., Brinkman K.S., Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic–electronic conductors // *Nat. Commun.*, 2015, v.6. article No 6824.
6. Jiang B., Qiu P., Eikeland E., Chen H., Song Q., Ren D., Chen L. Cu<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>-based thermoelectric materials with an argyrodite structure // *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, v.5(4), pp.943–952.
7. Jin M., Lin S., Li W., Chen Z., Li R., Wang X. Pei Y. Fabrication and thermoelectric properties of single-crystal argyrodite Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>. // *Chemistry of Materials*, 2019, v.317, pp. 2603-2610
8. Shen X, Yang C, Liu Y, Wang G, Tan H. A High Temperature Structural and Thermoelectric study of Argyrodite Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, v.16,11(2), p. 2168-2176
9. V.P. Sachanyuk The Ag<sub>2</sub>S–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Si(Ge)S<sub>2</sub> systems and crystal structure of quaternary sulfides Ag<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Si(Ge)S<sub>6</sub> doi:10.1016/j.jallcom.2006.11.043
10. Gorochov O. Les composés Ag<sub>8</sub>MX<sub>6</sub> (M= Si, Ge, Sn et X= S, Se, Te). // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968. No 6. P. 2263–2275.
11. Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>. *Synthetischer Argyrodit* // *Monatsh. Chem.* 1977. V. 108. P. 901–913.



## ПОЛУЧЕНИЕ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{Ag}_8\text{SiS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$

<sup>1</sup>Аширов Г.М., <sup>1</sup>Машадиева Л.Ф., <sup>2</sup>Юсиров Ю.А., <sup>1</sup>Бабанлы М.Б.

<sup>1</sup>Институт Катализа и Неорганической химии НАН Азербайджана

<sup>2</sup>Гянджинский Государственный Университет

В работе исследована система  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$  методами ДТА и РФА. Было установлено, что в системе образуются непрерывные твердые растворы на основе высоко- и низкотемпературных модификаций исходных соединений. Рентгенографическим исследованием твердых растворов были определены параметры их кристаллических решеток.

## PREPARATION AND X-RAY STUDY OF SOLID SOLUTIONS IN THE $\text{Ag}_8\text{SiS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ SYSTEM

<sup>1</sup>Ashirov G.M., <sup>1</sup>Mashadiyeva L.F., <sup>2</sup>Yusibov Yu.A., <sup>1</sup>Babanly M.B.

<sup>1</sup>Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS

<sup>2</sup>Ganja State University

In this work, the  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$  system was studied by DTA and XRD. It was found that the continuous solid solutions based on high and low temperature modifications of the initial compounds are formed in the system. By X-ray diffraction studies of solid solutions have determined the parameters of their crystal lattices.

## ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА $6\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_8\text{SnSe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{SnS}_6$

<sup>1</sup>Асланлы С.Р., <sup>1</sup>Алвердиев И.Дж., <sup>2</sup>Завражнов А.Ю., <sup>1</sup>Юсиров Ю.А.

<sup>1</sup>Гянджинский Государственный Университет

<sup>2</sup>Воронежский Государственный Университет

[ialverdiyev73@gmail.com](mailto:ialverdiyev73@gmail.com)

**Ключевые слова:** сульфиды и селенид серебра, халькогениды серебра-олова, фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, твердые растворы.

В работе представлены результаты исследования фазовых равновесий во взаимной системе  $6\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_8\text{SnSe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (А). Впервые построены диаграмма твердофазных равновесий при 300 и 800 К и проекция поверхности ликвидуса системы А. Установлено, что система является обратимо взаимной и характеризуется образованием непрерывных (800 К) или широких (300 К) областей твердых растворов вдоль боковых систем  $\text{Ag}_2\text{S-Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Ликвидус системы А состоит трех полей, отвечающих первичной кристаллизации твердых растворов на основе высокотемпературных модификаций  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_8\text{SnS}_{6-x}\text{Se}_x$ .

### Введение

Сложные халькогениды на основе меди и серебра, обладающие термоэлектрическими, фотоэлектрическими, оптическими и др. свойствами, относятся к экологически безопасным функциональным материалам и могут быть использованы в устройствах альтернативной энергетики и других областях высоких технологий [1-4]. Многие из этих соединений имеют смешанную ионную-электронную проводимость, что делает их весьма перспективными для применения в разработке фотоэлектродных материалов, электрохимических преобразователей солнечной энергии,

ионоселективных датчиков, фотоэлектрохимических визуализаторов, ионисторов и т. д. [5-8].

Разработка новых многокомпонентных материалов на основе халькогенидов меди и серебра базируется на результатах по фазовым равновесиям в соответствующих системах. Построение фазовых диаграмм позволяет установить наличие новых соединений или фаз переменного состава, а также определить их характер образования, области первичной кристаллизации и гомогенности, наличие фазовых превращений и т.д. Совокупность этих данных лежит в основе разработки методов направленного синтеза фаз с заданными составом и свойствами.

Даная работа является продолжением наших исследований по фазовым равновесиям в сложных системах, составленных халькогенидами меди (серебра) и элементов подгруппы германия и посвящена изучению тройной взаимной системы  $6\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_8\text{SnSe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ .

### Экспериментальная часть

Исходные соединения  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  и  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  синтезировали прямым взаимодействием элементарных компонентов в откачанных до  $\sim 10^{-2}$  Па и запаянных кварцевых ампулах. Синтезы проводили в двухзонной наклонной печи. Температура "горячей" зоны была несколько ( $30-50^\circ$ ) выше температуры плавления синтезируемого соединения, а "холодной" – ниже точки кипения халькогена.

При синтезах были использованы элементарные компоненты высокой степени чистоты, приобретенные у немецкой фирмы AlfaAesar.

Сплавы исследуемой системы готовили из предварительно синтезированных и идентифицированных исходных бинарных и тройных соединений также в вакуумированных кварцевых ампулах.

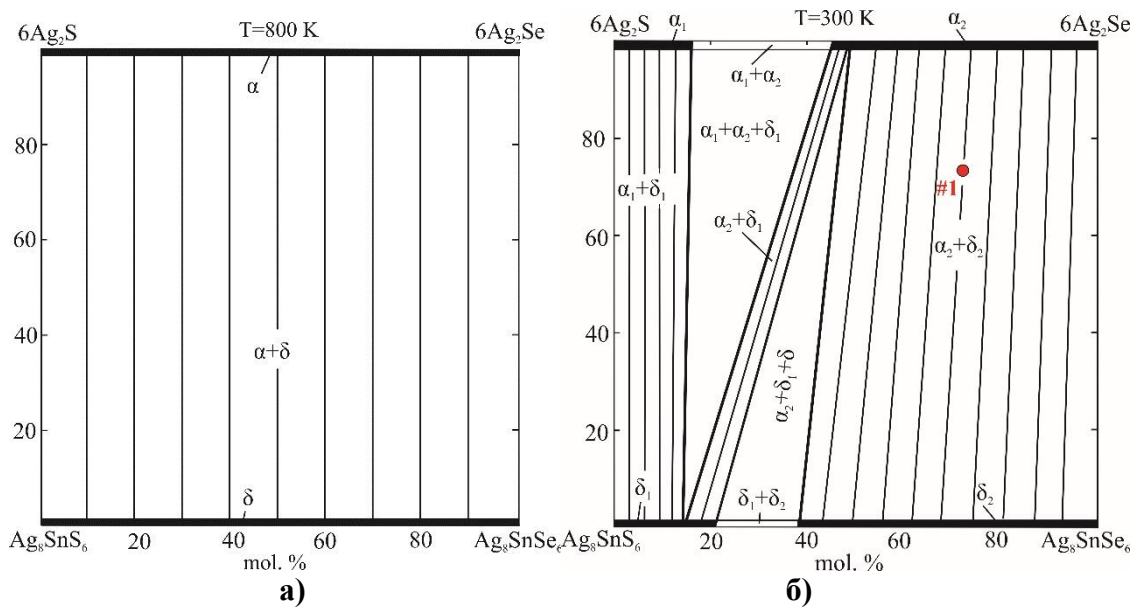
ДТА образцов проводили в вакуумированных ампулах на собранной на основе электронного регистратора данных "TC-08 ThermocoupleDataLogger" установке многоканального ДТА. Рентгенограммы снимали на дифрактометрах D2 Phaser и D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения.

### Результаты и их обсуждение

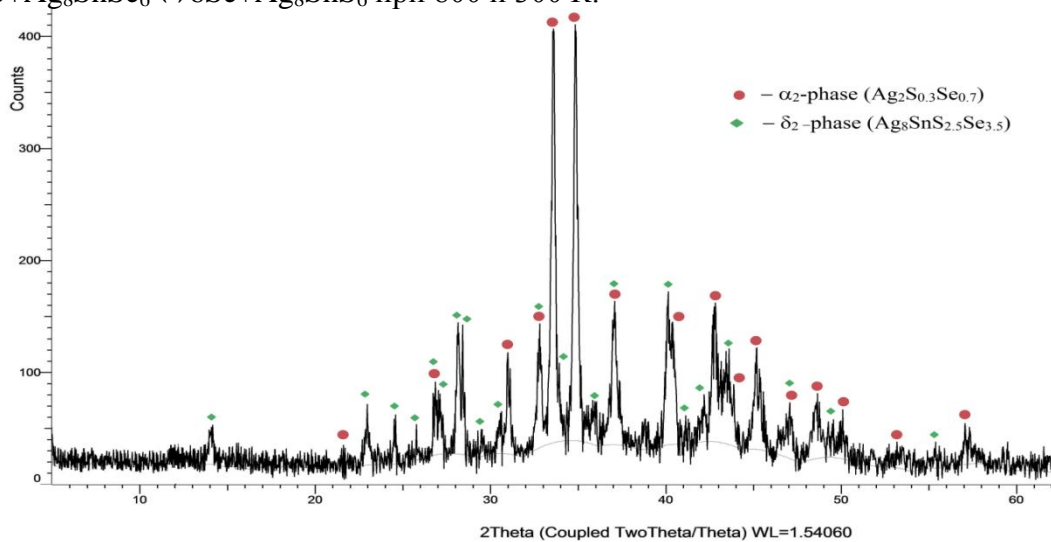
Результаты РФА выборочных сплавов, закаленных после отжига при 800К, показали, что все они двухфазны и состоят из смеси  $\alpha$ - и  $\delta$ -фаз ( $\alpha$ - и  $\delta$ -непрерывные твердые растворы на основе высокотемпературных модификаций бинарных и тройных соединений, соответственно). Согласно этим данным при 800К твердофазная диаграмма взаимной системы  $6\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_8\text{SnSe}_6 \leftrightarrow 6\text{Se} + \text{Ag}_8\text{SnS}_6$  имеет вид рис.1а.

Характер твердофазных равновесий в этой системе при комнатной температуре (рис.1б) резко отличается от рис.1а. Как видно из рис.1б, при 300К данная система состоит из ряда двухфазных ( $\alpha_1 + \alpha_2$ ,  $\alpha_1 + \delta_1$ ,  $\alpha_2 + \delta_2$ ,  $\alpha_2 + \delta_1$ ,  $\delta_1 + \delta_2$ ) и трехфазных ( $\alpha_1 + \alpha_2 + \delta_1$ ,  $\alpha_1 + \delta_1 + \delta_2$ ) областей ( $\alpha_1$ -,  $\alpha_2$ -,  $\delta_1$ -,  $\delta_2$ - твердые растворы на основе низкотемпературных модификаций исходных бинарных и тройных соединений). Формирование этих фазовых областей обусловлено твердофазными превращениями в боковых системах  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ .

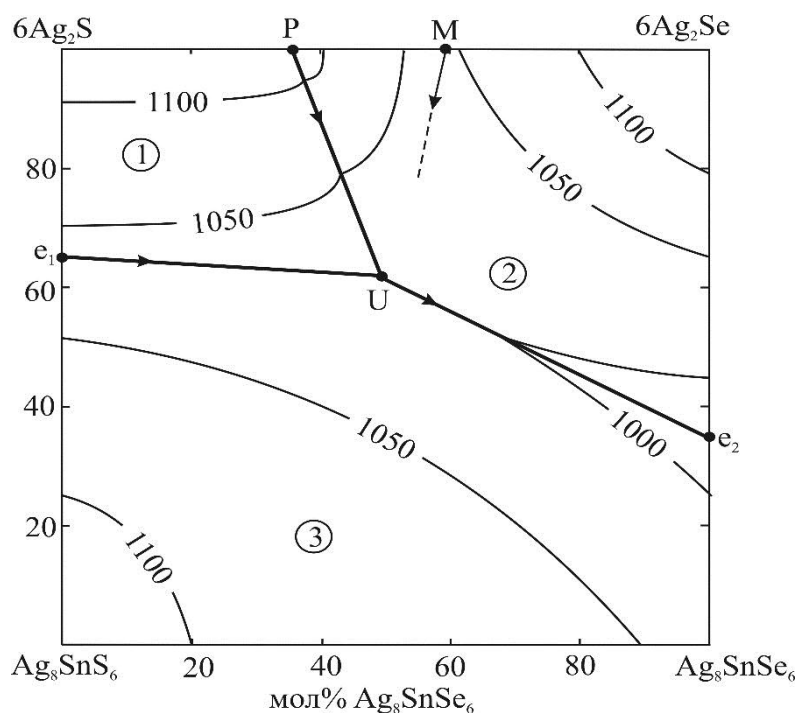
Все фазовые области на рис.1 подтверждены рентгенографически. На рис.2 в качестве примера приведена порошковая дифрактограмма сплава #1 из двухфазной области  $\alpha_2 + \delta_2$  на рис.1. Как видно дифракционная картина этого сплава состоит из совокупности линий отражения двух сосуществующих фаз -  $\alpha_2$  и  $\delta_2$ .



**Рис.1.** Диаграммы твердофазных равновесий взаимной системы  $6Ag_2S + Ag_8SnSe_6 \leftrightarrow 6Se + Ag_8SnS_6$  при 800 и 300 К.



**Рис.2.** Порошковая рентгенограмма сплава #1 на рис.1



**Рис.3.** Проекция поверхности ликвидуса системы  $6Ag_2S + Ag_8SnSe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Se + Ag_8SnS_6$ . Поля первичной кристаллизации: 1- $\alpha'$ ; 2- $\alpha$ ; 3- $\delta$ .

**Поверхность ликвидуса** (рис.3) состоит из трех полей, отвечающих первичной кристаллизации фаз  $\alpha'$  (твердые растворы на основе высокотемпературной модификации  $Ag_2S$ ),  $\alpha$  и  $\delta$ . Эти поверхности разграничивают перитектическая кривая  $pU$ , две эвтектические кривые  $e_1U$ ,  $Ue_2$ , а также точка  $U$ , характеризующая неинвариантное переходное равновесие. Типы и температуры всех не- и монвариантных равновесий системы  $6Ag_2S + Ag_8SnSe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Se + Ag_8SnS_6$  представлены в таблице.

Таблица

Неин- и монвариантные равновесия во взаимной системе  $6Ag_2S + Ag_8SnSe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Se + Ag_8SnS_6$

Точка или кривая на рис.3	Равновесие	T, K
P	$L + \alpha' \leftrightarrow \alpha$	1108
M	$L \leftrightarrow \alpha$	1030
$e_1$	$L \leftrightarrow (Ag_2S)_{III} + (Ag_8SnS_6)_{II}$	1035
$e_2$	$L \leftrightarrow (Ag_2Se)_{II} + (Ag_8SnSe_6)_{II}$	985
U	$L + \alpha' \leftrightarrow \alpha + \delta$	1010
$e_1U$	$L \leftrightarrow \alpha' + \delta$	1035-1010
PU	$L + \alpha' \leftrightarrow \alpha$	1108-1010
$Ue_2$	$L \leftrightarrow \alpha + \delta$	1010-985

### ӘДӘБИҮҮАТ

- Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993, 342 с.
- Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te, ed. by Gurinder Kaur Ahluwalia, Springer, 2016.
- Иванов-Щиц А.К., Мурын И.В. Ионика твердого тела. т.1, изд.С.- Петерб.ун-та: 2000, 616 с
- Li L., Liu Y., Dai J., Hong A., Zeng M., Yan Z. High thermoelectric performance of superionic argyrodite compound  $Ag_8SnSe_6$  // J. Mater. Chem. C, 2016, v.4, p.5806-5813

13. Mykolaychuk O.G., Moroz N.V., Demchenko P.Yu., Akselrud L.G., Gladyshevskii R.E. Electrical conductivity of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Ag}_2\text{SnS}_3\text{-AgBr}$  alloys // *Inorg. Mater.*, 2010, v. 46, №7, pp.707-711
14. Semkiv I.V., Ichuk H., Pawlowski M., Kusnezh V.  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  argyrodite synthesis and optical properties. // *Opto-Electronics Review*, 2017, v.25, p.37-40
15. Semkiv I.V. Structure and optical properties of phase of  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  // *Physics and Chemistry of Solid State*, 2016, v.17, №3, p.346-349
16. Эмсли Дж. ЭЛЕМЕНТЫ. Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. 256с.

### THE $6\text{Ag}_2\text{S}+\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Se}+\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ RECIPROCAL SYSTEM

<sup>1</sup>*Amiraslanova A.S.,* <sup>1</sup>*Alverdiyev I.J.,* <sup>2</sup>*Zavrazhnov A.Yu.,* <sup>1</sup>*Yusibov Yu.A.*

<sup>1</sup>*Ganja State University*  
<sup>2</sup>*Voronezh State University*  
[ialverdiyev73@gmail.com](mailto:ialverdiyev73@gmail.com)

This work presents the results of studying of the phase equilibria in the  $6\text{Ag}_2\text{S}+\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Se}+\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ (A) reciprocal system. The diagram of solid-phase equilibria at 300 and 800 K and the projection of the liquidus surface of system A were plotted for the first time. The liquidus of system A consists of three fields corresponding to the primary crystallization of solid solutions based on the high-temperature modifications  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , and  $\text{Ag}_8\text{SnS}_{6-x}\text{Se}_x$ .

### $6\text{Ag}_2\text{S}+\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Se}+\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ QARŞILIQLI SİSTEM

<sup>1</sup>*Amiraslanova A.S.,* <sup>1</sup>*Alverdiyev I.J.,* <sup>2</sup>*Zavrajnov A.Yu.,* <sup>1</sup>*Yusibov Y.Ə.*

<sup>1</sup>*Gəncə Dövlət Universiteti*  
<sup>2</sup>*Voronej Dövlət Universiteti*  
[ialverdiyev73@gmail.com](mailto:ialverdiyev73@gmail.com)

İşdə  $6\text{Ag}_2\text{S}+\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Se}+\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (A) qarşılıqlı sistemində faz tarazlıqlarının tədqiqinin nəticələrini təqdim edilir. İlk dəfə olaraq 300 və 800 K-da bərkfaza tarazlıqların diaqramı və sistemin likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur. Sistemin likvidusu yüksək temperaturlu  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  və  $\text{Ag}_8\text{SnS}_{6-x}\text{Se}_x$  modifikasiyalarına əsasında bərk məhlulların ilkin kristallaşmasına uyğun üç sahədən ibarətdir.

**Açar sözlər:** gümüş sulfid və selenidləri, gümüş-qalay xalkogenidləri, faza diaqramı, likvidus səthi, bərk məhlullar.

### КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ПОЛИМОРФНОГО ПЕРЕХОДА СОЕДИНЕНИЯ $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$

<sup>1</sup>*Байрамова У.Р.,* <sup>2</sup>*Зломанов В.П.,* <sup>3</sup>*Шукюрова Г.М.,* <sup>1</sup>*Машадиева Л.Ф.*  
<sup>1</sup>*Институт Катализа и Неорганической химии НАН Азербайджана, Баку,*

*Азербайджан*  
<sup>3</sup>*Московский Государственный Университет*  
<sup>3</sup>*Бакинский Государственный Университет*  
[leylafm76@gmail.com](mailto:leylafm76@gmail.com)

**Açar sözlər:**  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$ , diferensial skanedici kalorimetriya, faza keçidi, entalpiya, entropiya

**Key words:**  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$ , differential scanning calorimetry, phase transition, enthalpy, entropy.

**Ключевые слова:**  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$ , фазовый переход, энтальпия, энтропия, дифференциально-сканирующая калориметрия.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) исследовано тройное соединение  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$ . На основании данных кривых ДСК трех образцов с различными массами определены температура и энтальпия фазового перехода от низкотемпературной орторомбической модификации к высокотемпературной кубической. Используя уравнение Гиббса-Гельмгольца была рассчитана также энтропия фазового перехода исследуемого соединения.

## Введение

Бинарные и сложные халькогениды на основе меди и серебра относятся к числу перспективных функциональных материалов [1]. В частности, халькогениды меди и серебра с тяжелыми *p*-элементами IV и V групп представляют интерес в качестве термоэлектрических материалов [2, 3]. Ряд представителей этого класса обладают смешанной ионно-электронной проводимостью, что делает их весьма перспективными для применения в разработке фотоэлектродных материалов, электрохимических преобразователей солнечной энергии, ионоселективных датчиков, фотоэлектрохимических визуализаторов, ионисторов и т. д. [4,5]. Недавние работы [6-9] показали, что соединения семейства аргиродита с общей формулой  $\text{A}_3\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$  (где A - Cu, Ag;  $\text{B}^{\text{IV}}$  - Si, Ge, Sn; X - S, Se, Te) обладают рядом ценных функциональных свойств и являются объектом исследования многих исследовательских групп. Большинство этих соединений имеют фазовые переходы при относительно низких температурах (310-520K). Термодинамические свойства фазовых переходов этих соединений не изучены.

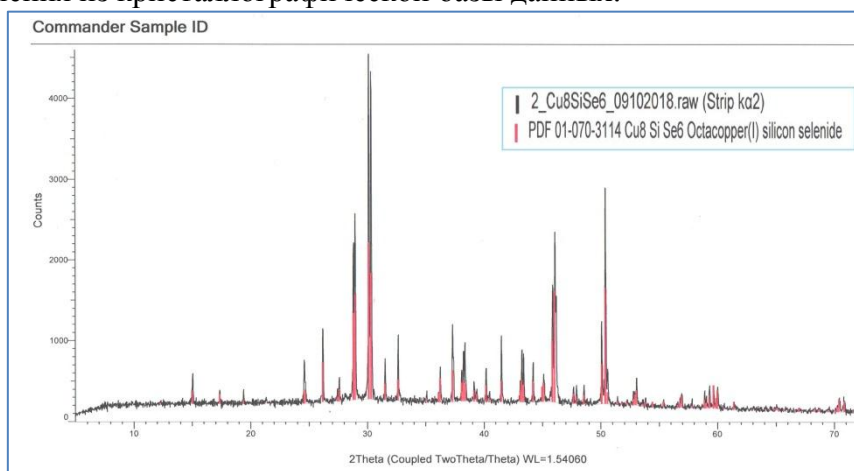
Целью данной работы было определение термодинамических функций фазового перехода соединения  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Этот метод считается одним из точных методов в термическом анализе, а современные приборы ДСК обладают широким спектром возможностей, с помощью которых можно получить различные результаты проведенного исследования.

Соединение  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  плавится конгруэнтно при 1380 K и имеет полиморфное превращение при температуре 355 K [10] (330 K по [11]). В высокотемпературной фазе этого соединения, кристаллизующейся в кубической структуре (Пр.гр.  $F4\bar{3}m$ ), атомы меди неупорядочены, что способствует высокой ионной проводимости, вызванной миграцией ионов меди. При низкой температуре соединение кристаллизуется в орторомбической системе (Пр. гр.  $Pmn2$ ) с параметрами:  $a = 7,2835$  (2) Å,  $b = 7,2185$  (2) Å,  $c = 10,2281$  (3) Å;  $Z = 2$ [11].

## Экспериментальная часть.

Для проведения исследований нами был синтезировано тройное соединение  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  методом прямого сплавления элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) и запаянных кварцевых ампулах при температуре  $\sim 1400$  K. При синтезе использовали высокочистые элементарные компоненты производства EVOCHEMADVANCEDMATERIALSGMBH (Германия): медная проволока (Cu-00022; 99.999%), кремний в гранулах (Si-00004; 99,999%), селен в гранулах (Se-00002; 99.999%). Учитывая высокую упругость паров селена при температуре плавления синтезируемого соединения, его синтез проводился в двухзонном режиме. После синтеза образец был отожжен при 770 K (100 ч). Далее ампула очень медленно охлаждалась в области температуры полиморфного превращения соединения (320-370 K), а затем подвергнута термическому отжигу при 320 K (10 ч). Это было сделано с целью обеспечения полного перехода высокотемпературной фазы в низкотемпературную, чтобы максимально снизить

погрешность при расчетах энтальпии. Синтезированное соединение было идентифицировано методами ДСК и рентгенофазового анализа (РФА). РФА был проведен при комнатной температуре на порошковом диффрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение). Порошковая диффрактограмма соединения (**Рис. 1**) подтвердила полный переход соединения в низкотемпературную структуру. Как видно из **Рис. 1**, полученные нами пики отражения синтезированного  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  полностью совпадают с рентгеновскими данными (*красные штрихи*) орторомбической структуры этого соединения из кристаллографической базы данных.



**Рис.1.** Порошковая диффрактограмма соединения  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$ .

Температура и теплота фазового перехода соединения  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  были определены методом ДСК на дифференциально сканирующем калориметре DSC400 фирмы *Linseis*. Измерения проводились с помощью программы *Linseis TAV 2.3.1*, а оценочная обработка полученных результатов проводилась с помощью программного обеспечения *Linseis TA Evaluation V 2.3.1*. Предварительно была проведена калибровка калориметра. Учитывая, что наши исследования будут проводиться при низких температурах (300-450 К), для калибровки нашего прибора в качестве эталонов были использованы относительно легкоплавкие металлы: индий, олово и цинк, предоставленные фирмой *Linseis* для этой цели. Температурный режим калибровки каждого из веществ был выбран нами в соответствии с рекомендациями, данными в руководстве по использованию прибора.

Исследование ДСК соединения  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  было проведено с использованием алюминиевого тигля с крышкой. Учитывая, что объект исследования – твердый поликристаллический образец, перед измерением он был предварительно стерт в порошок для обеспечения максимально возможной области контакта между исследуемым образцом и дном тигля. Скорость нагревания составляла  $3^\circ/\text{мин}$ . Режим исследования ДСК был выбран с учетом температуры фазового перехода исследуемого соединения. Далее полученные кривые ДСК были обработаны с помощью программного обеспечения *Linseis TAEvaluation V 2.3.1* и получены значения температур начала и конца пика, площади пика и энтальпии фазового перехода для 1 моля вещества. В целях повышения точности исследования для исследуемого соединения были проведены три ДСК с различными массами (41,56; 50,48; 58,75 мг) навесок. Результаты по всем показателям почти совпадали ( $\pm 2\%$ ). Исходя из этого, погрешность определения тепловых эффектов составляет не более  $\pm 4\%$  [12].

## Результаты

По данным кривых ДСК тройного соединения  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  уточнена температура его полиморфного превращения (325 К) и получено значение энтальпии фазового перехода

с расчетом на 1 моль вещества:  $\Delta H_{ф.п.} = 14,74 \pm 0,59$  кДж/моль. В качестве примера на Рис. 2 представлена кривая нагревания для образцов массой 41,56 мг.

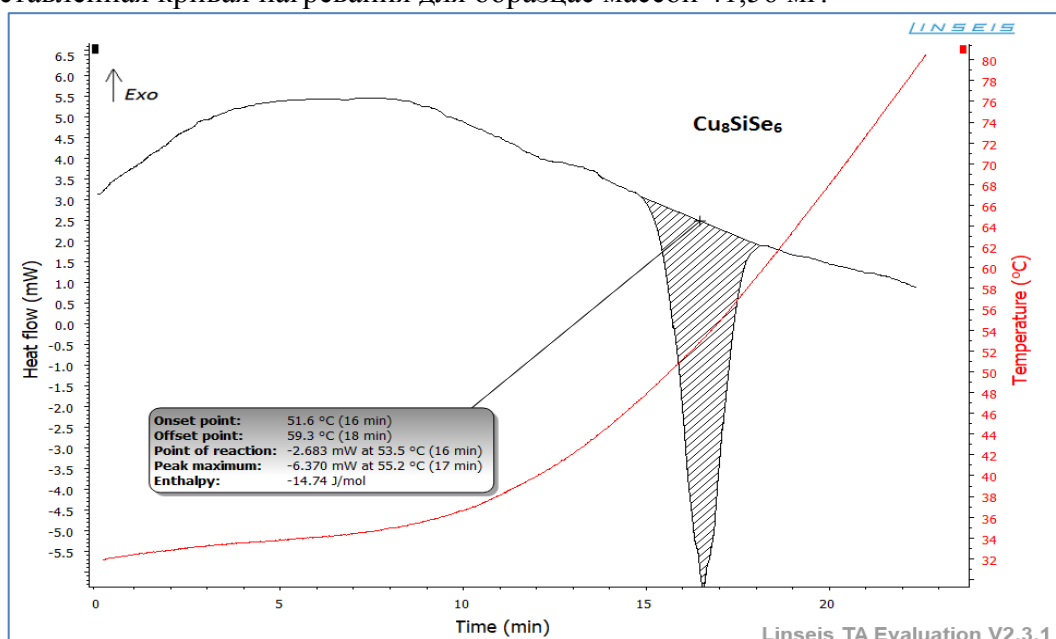


Рис. 2. Кривая ДСК соединения  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$

Поскольку для фазовых переходов I рода  $\Delta G_\alpha = \Delta G_\beta$ , то в уравнении Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$\Delta G = 0$ . Тогда для фазового перехода I рода можно написать:

$$\Delta H_{ф.п.} = T \cdot \Delta S_{ф.п.}$$

Из этого соотношения можно вычислить энтропию фазового перехода:

$$\Delta S_{ф.п.} = \Delta H_{ф.п.} / T_{ф.п.}$$

Используя последнее уравнение и значения энтальпии фазового перехода вещества и температуры начала пика (324,75 К) из данных ДСК мы рассчитали энтропию фазового перехода исследуемого соединения:  $\Delta S_{ф.п.} = 45,39 \pm 1,82$  кДж/(моль·К).

Таким образом, в работе впервые определены энтальпия и энтропия фазового перехода соединения  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  при температуре 325 К.

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.*

### Литература

12. Бабанлы М.Б., Юсиров Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993, 342 с.
13. Dahshan A., Hegazy H.H., Aly K. A., Sharma P. Semiconducting Ge-Se-Sb-Ag chalcogenides as prospective materials for thermoelectric applications. *Physica B: Condensed Matter*, 2017, v.526, pp. 117–121.
14. Gayner C., Kar K.K. Recent advances in thermoelectric materials. *Progress in Materials Science*, 2016, v.83, pp. 330–382.
15. Hoang K., Mahanti S.D. Atomic and electronic structures of I-V-VI<sub>2</sub> ternary chalcogenides. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2016, v.1, pp.51-56.
16. Lin Y., Fang S., Su D., Brinkman K.S. Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic–electronic conductors. *Nat. Commun.*, 2015, v.6, article No 6824.



17. Shen X, Yang C, Liu Y, Wang G, Tan H. A High Temperature Structural and Thermoelectric study of Argyrodite  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, v.16,11(2) , p. 2168-2176
18. Jin M., Lin S., Li W., Chen Z., Li R., Wang X. Pei Y. Fabrication and thermoelectric properties of single-crystal argyrodite  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . *Chemistry of Materials*, 2019, v.317, pp. 2603-2610
19. Jiang B., Qiu P., Eikeland E., Chen H., Song Q., Ren D., Chen L.  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ -based thermoelectric materials with an argyrodite structure. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, v.5(4), pp.943–952.
20. Jiang Q., Li S., Luo Y., et al., Ecofriendly Highly Robust  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ -Based Thermoelectric Composites with Excellent Performance Near Room Temperature. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, v.9;12(49), pp. 54653-54661.
21. Shpak O., Kogut Yu., Fedorchuk A., Piskach L., Parasyuk O. The  $\text{Cu}_2\text{Se}$ – $\text{PbSe}$ – $\text{SiSe}_2$  System and the Crystal Structure of  $\text{CuPb}_{1,5}\text{SiSe}_4$ . *Науковий вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки . Хімічні науки*, 2014, № 21, с. 39-47.
22. Ishii M., Onoda M., Shibata K. Structure and vibrational spectra of argyrodite family compounds  $\text{Cu}_8\text{SiX}_6$  (X=S, Se) and  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ . *Solid State Ionics*, 1999, 121(1-4), 11–18.
23. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J. *Differential Scanning Calorimetry*. Second Edition. Springer, Berlin, 2003

### **CALORIMETRIC DETERMINATION OF THE ENTHALPY OF THE POLYMORPHIC TRANSITION OF THE $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$ COMPOUND**

*<sup>1</sup>Bayramova U.R., <sup>2</sup>Zlomanov V.P., <sup>3</sup>Shukurova G.M., <sup>1</sup>Mashadiyeva L.F.*

*<sup>1</sup>Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS*

*<sup>2</sup>Moscow State University*

*<sup>3</sup>Baku State University*

*leylafm76@gmail.com*

The ternary compound  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). Based on the DSC curves of three samples with different masses, the temperature and enthalpy of the phase transition from the low-temperature orthorhombic modification to the high-temperature cubic modification were determined. Using the Gibbs-Helmholtz equation, the entropy of the phase transition of the  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  compound was also calculated.

### **$\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$ BİRLƏŞMƏSİNİN FAZA KEÇİDİNİN ENTALPIYASININ KALORİMETRİK TƏYİNİ**

*<sup>1</sup>Bayramova U.R., <sup>2</sup>Zlomanov V.P., <sup>3</sup>Şükürova G.M., <sup>1</sup>Məşədiyeva L.F.*

*<sup>1</sup>AMEA Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu*

*<sup>2</sup>Moskva Dövlət Universiteti*

*<sup>3</sup>Bakı Dövlət Universiteti*

$\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  üçlü birləşməsi diferensial skanedici kalorimetriya (DSK) üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Üç fərqli çəkiddə olan nümunələrin DSK əyriyələri əsasında bu birləşmənin aşağı temperaturu ortorombik modifikasiyadan yüksək temperaturu kubik quruluşa keçidinin temperaturu və entalpiyası ilk dəfə olaraq təyin edilmişdir. Gibbs-Helmholtz tənliyindən istifadə edilərək, tədqiq olunan birləşmənin faza keçidi entropiyası da hesablanmışdır.

# SYNTHESIS AND CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF THE $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$ AND $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ COMPOUNDS

<sup>1</sup>Gojayeva I.M., <sup>1</sup>Aghazade A.I., <sup>2</sup>Bulanova M.V., <sup>1</sup>Orujlu E.N.

<sup>1</sup>Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS

<sup>2</sup>Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NASU  
[elnur.oruclu@yahoo.com](mailto:elnur.oruclu@yahoo.com)

**Keywords:**  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$  system, X-ray diffraction, tetradymite-type, topological insulators.

*In this work, the polycrystalline samples of  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  and  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$  compounds were synthesized and analyzed using powder X-ray diffraction techniques. The crystal structure of both phases was elucidated from the powder pattern by the Rietveld method. The obtained results show that determined crystal structures were derived from tetradymite type and composed of 12- and 51-layered structures, respectively.*

## Introduction

Layered ternary phases of the quasi-binary  $\text{A}^{\text{IV}}\text{Te-A}^{\text{V}}_2\text{Te}_3$  ( $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ge, Sn, Pb}$ ;  $\text{A}^{\text{V}} = \text{Sb, Bi}$ ) systems have received great attention in the condensed matter physics and materials science due to their interesting properties [1-3]. These systems contain homologous series of ternary tetradymite-type compounds which have a long-period layered structure and lower lattice thermal conductivity. Among them, lead chalcogenides have long been studied as thermoelectric materials thanks to their exceptional electric and thermal transport properties [4,5]. Although many efforts have been directed to the development of new thermoelectrics, lead-based materials still dominate the markets despite their toxicity. Moreover, the latest investigations show that Pb-based ternary chalcogenides exhibit 3D topological insulators properties [6-8].

According to latest studies [9],  $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$  system host five-layered ternary compounds, namely  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{Te}_{11}$ ,  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ , and  $\text{PbBi}_8\text{Te}_{13}$ . However, the number of intermediate phases, data about their melting character, temperature, and crystal structures are still contradictory.

The present works focus on synthesizing and crystal structure determination of  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  and  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$  compounds.

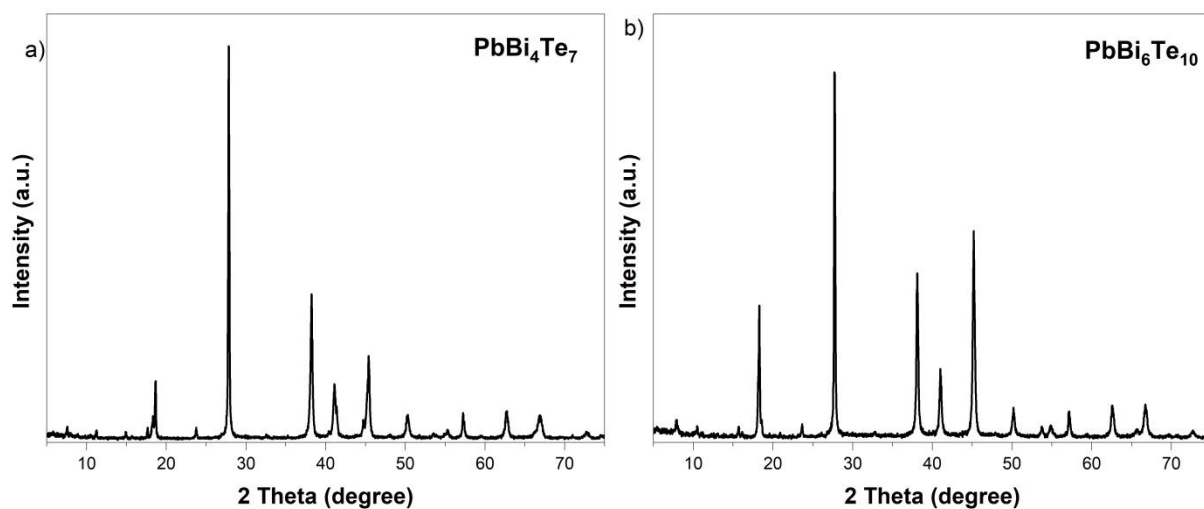
## Experimental part and results

Both  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  and  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$  compounds were synthesized using high purity elemental components purchased from Alfa Aesar and Sigma-Aldrich. Stoichiometric amounts of pure elements were placed in evacuated quartz ampoules and synthesized at 800°C for 4 h followed by rapid quenching of melts in ice water. The resulting polycrystalline ingots were further annealed at 500°C for 1000 h.

The alloys were analyzed by powder X-ray diffraction (PXRD) method using a Bruker D2 PHASER diffractometer at room temperature with  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  radiation. Rietveld refinement using the fundamental parameter approach was performed with Fullprof software.

The PXRD results of  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  (a) and  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$  (b) compounds are shown in Figure. They confirm the hexagonal (or trigonal for  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  and rhombohedral for  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ ) tetradymite-type crystals structure of both compounds. The structural parameters of compounds were refined by the Rietveld technique. Rietveld refinements based on PXRD analysis show good agreement between calculated and measured profiles for both compounds and lead to the final values of the lattice parameters. The refined values show that  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  and  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$  compounds are major phases in samples, while small traces of other binary and

ternary phases have been identified. In Table the calculated unit cell parameters are presented.



**Figure 1.** PXRD results of the  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  and  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$  compounds.

Table

Crystal unit cell parameters of the  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  and  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$  compounds

	$\text{PbBi}_4\text{Te}_7$	$\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$
Space group	$P-3m1$ (no. 164)	$R-3m$ (no. 166)
Z	1	3
Temperature (K)	293	293
Unit cell parameter: $a$ (Å)	4.4198(2)	4.4012(5)
$c$ (Å)	23.475(3)	102.538(2)
Unit cell volume (Å <sup>3</sup> )	397.137	1720.116
$R_{\text{Bragg}}\%$	2.87	2.04
Radiation type	$\text{CuK}_{\alpha 1}$	$\text{CuK}_{\alpha 1}$

$\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  compound indexed in a 12-layer structure with unit cell parameters  $a=4.4198$  Å and  $c=23.475$  Å. The unit cell consists of an alternation of five and seven-layer atomic blocks along the  $c$  axis.  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$  unit cell contains a 51-layer structure with repetitions of a septuple layer and two quintuple layers. The determined lattice parameters are  $a=4.4012$  Å and  $c=102.538$  Å. The results good fit with existing literature data [9].

It is worth mentioning that, in previous studies, authors were able to determine only the  $c$  parameter of  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$  compounds from the cleaved surface of single crystals, and  $a$  parameter was calculated theoretically. In this work, for the first time, we determined both unit cell parameters of the  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$  compound from the experimental PXRD pattern of the synthesized sample.

### Acknowledgment

The work has been carried out within the framework of the international joint research laboratory “Advanced Materials for Spintronics and Quantum Computing” (AMSQC) established between the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS (Azerbaijan) and Donostia International Physics Center (Basque Country, Spain) and partially supported by the Science Development Foundation under the President of the Republic of Azerbaijan, a grant EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

### References

1. Shelimova L.E., Karpinskii O.G., Konstantinov P.P. et al., Crystal Structures and Thermoelectric Properties of Layered Compounds in the ATe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (A=Ge, Sn, Pb) Systems. *Inorg. Mater.*, 2004, 40(5), 530-540.
2. Ereemeev S.V., Menshchikova T.V., Silkin I.V. et al., Sublattice effect on topological surface states in complex (SnTe)<sub>n</sub>>1(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>m</sub>=1 compounds. *Phys. Rev. B*, 2015, 91, 245145.
3. Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al., Phase Diagrams in Materials Science of Topological Insulators Based on Metal Chalcogenides. *Russ. J. Inorg.*, 2017, 62(13), 1703-1729.
4. Li S., Li X., Ren Z., Zhang Q. Recent progress towards high performance of tin chalcogenide thermoelectric materials. *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 2432-2448.
5. Li S., Zhang X., Lan Y. et al., Lead Chalcogenide Thermoelectric Materials. In: Skripidarov S., Nikitin M. (eds) Novel Thermoelectric Materials and Device Design Concepts. *Springer*, 2019, 331.
6. Kuroda K., Miyahara H., Ye M. et al., Experimental Verification of PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> as a 3D Topological Insulator. *PRL*, 2012, 108, 206803.
7. Pacilè D., Ereemeev S. V., Caputo M. et al., Deep Insight Into the Electronic Structure of Ternary Topological Insulators: A Comparative Study of PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> and PbBi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub>. *Phys. Status Solidi RRL*, 2018, 12(12), 1800341.
8. Mal P., Bera G., Turpu G.R. et al., Vibrational spectra of Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, and PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> topological insulators: temperature-dependent Raman and theoretical insights from DFT simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 15030-15039.
9. Karpinskii O.G., Shelimova L.E., Avilov E.S. et al., X-ray diffraction study of mixed-layer compounds in the PbTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> system. *Inorg. Mater.*, 2002, 38, 17-24.

### **PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> VƏ PbBi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> BİRLƏŞMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ KRİSTALLOQRAFİK TƏDQIQI**

*Gocayeva İ.M., Ağazadə A.İ., Bulanova M.V., Oruclu E.N.*

*elnur.oruclu@yahoo.com*

*Təqdim olunan işdə PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> və PbBi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> birləşmələrinin polikristallik nümunələri sintez edilərək ovuntu rentgenfaza analizi üsulu ilə tədqiq edillmişdir. Hər iki fazanın kristal quruluş parametrləri ovuntu rentgenoqramları əsasında Ritveld metodu ilə təyin olunmuşdur. Tədqiq edilmiş hər iki birləşmə tetradimitəbənzər laylı quruluşlu olub, uyğun olaraq 12- və 51-laydan təşkil olunmuş elementar qəfəsə malikdir.*

### **ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПО РАЗРЕЗУ Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>-GeS<sub>2</sub> СИСТЕМЫ Cu-Ge-Sb-S**

*<sup>1</sup>Баладжаева А.Н., <sup>1</sup>Исмайлова Э.Н., <sup>2</sup>Шевельков А.В., <sup>1</sup>Бахтиярлы И.Б.,  
<sup>1</sup>Машиадиева Л.Ф.*

*<sup>1</sup>Институт Катализа и Неорганической химии, НАНА*

*<sup>2</sup>Московский Государственный Университет*

*ismayilova818@mail.ru*

**Açar sözlər:** mis-stibium sulfidlər, germanium disulfid, bərk məhlullar, faza tarazlıqları

**Key words:** copper-antimony sulfides, germanium disulfide, solid solutions, phase equilibria.

**Ключевые слова:** сульфиды меди-сурьмы, дисульфид германия, твердые растворы, фазовые равновесия.

Изучены фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-GeS}_2$  методами ДТА и РФА. Установлено, что в системе на основе соединения  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  образуются твердые растворы с замещением  $\text{Sb} \rightarrow \text{Ge}$  ( $\alpha$ -фаза). Протяженность твердых растворов составляет до 15 мол%. В области составов, богатых  $\text{GeS}_2$  фазовые равновесия имеют сложный характер.

## Введение

Тройные и сложные халькогениды меди привлекают внимание как перспективные функциональные материалы благодаря своим фотоэлектрическим, термоэлектрическим, нелинейно-оптическим и другим свойствам [1,2]. В частности, синтетические аналоги различных минералов меди, образующихся в системах  $\text{Cu-Sb-X}$  ( $X - \text{S}, \text{Se}$ ) представляют большой практический интерес исследователей в связи с возможностью разработки на их основе новых экологически чистых термоэлектрических (ТЕ) материалов [3-5]. Среди них фазы на основе минерала фаматинита с формулой  $\text{Cu}_3\text{SbX}_4$  являются одним из наиболее изученных, поскольку обладают высокой электропроводностью и малой шириной запрещенной зоны, что является отличным показателем для применения их в качестве ТЕ. Одним из способов повышения термоэлектрической добротности этих материалов является получение твердых растворов на их основе. Недавние исследования показали, что замещение в этих фазах  $\text{Sb}$ , который находится в состоянии  $5+$ , элементами с малой валентностью, в частности элементами IIIA ( $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ) и IVA ( $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) значительно увеличивает концентрацию дырочных носителей и, как следствие, электропроводность [6-8].

Целью настоящей работы являлось поиск и исследование твердых растворов на основе соединения  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  с замещением  $\text{Sb} \rightarrow \text{Ge}$  по разрезу  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-GeS}_2$  системы  $\text{Cu-Ge-Sb-Se}$ .

Стартовые соединения исследуемого разреза  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-GeS}_2$  детально изучены.  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  плавится конгруэнтно при 900 К [2] и кристаллизуется в тетрагональной структуре (Пр.Гр.  $I42m$ ) с параметрами решетки:  $a=5.3872(12) \text{ \AA}$ ;  $c=10.748(2) \text{ \AA}$ ;  $z=2$  [9]

Дисульфид германия плавится с открытым максимумом при 1123 К [10].  $\text{GeS}_2$  кристаллизуется в моноклинной структуре (пр.гр.  $P2_1/c$ ) с параметрами решетки:  $a=11.46 \text{ \AA}$ ;  $b=16.15 \text{ \AA}$ ;  $c=6.69 \text{ \AA}$ ;  $\beta=90.48$  [11]

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов были синтезированы исходные соединения  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  и  $\text{GeS}_2$  сплавлением простых веществ в стехиометрических соотношениях в вакуумированных до  $\sim 10^{-2}$  Па и запаянных кварцевых ампулах при температурах на  $50^\circ$  выше температур плавления синтезируемых соединений. Ампулы с полученными расплавами выдерживались при этих температурах в течение 3-4 ч. и далее охлаждались в режиме выключенной печи до комнатной температуры. Были использованы простые вещества от фирмы EVOCHEM ADVANCED MATERIALS GMBH (Германия) высокой степени чистоты: медь в гранулах ( $\text{Cu-00029}$ ; 99,9999%), сурьма в гранулах ( $\text{Sb-00002}$ ; 99,999%), кусочки германия ( $\text{Ge-00003}$ ; 99,9999%), кусочки серы ( $\text{S-00001}$ ; 99,999%).

Индивидуальность всех синтезированных соединений контролировалась методами ДТА и РФА. Полученные значения температур плавления и параметры кристаллических решеток всех синтезированных соединений в пределах погрешности ( $\pm 3 \text{ K}$  и  $\pm 0,0003 \text{ \AA}$ ) были близки к вышеуказанным литературным данным.

Для проведения экспериментов сплавлением исходных соединений в условиях вакуума были приготовлены около 20-ти сплавов по разрезу  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-GeS}_2$ . По данным ДТА литых негомогенезированных сплавов показано, что их кристаллизация из

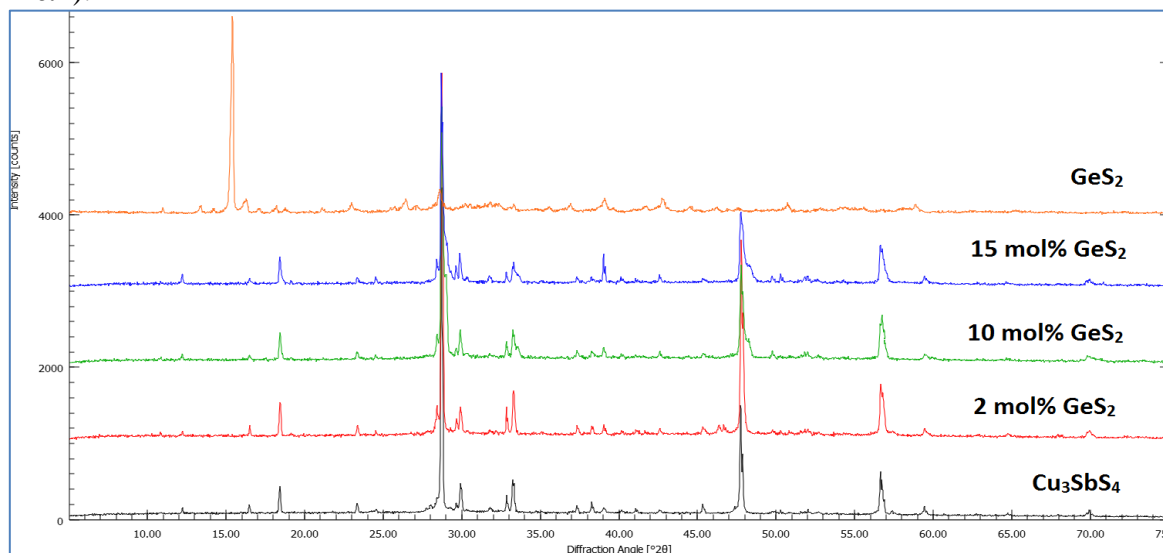
расплавов завершается при температурах не ниже 680 К. С учетом этого для достижения состояния, максимально близкого к равновесному, литые сплавы, полученные быстрым охлаждением расплавов, были отожжены при 650 К в течение 700 часов.

Приготовленные образцы исследуемой системы исследовались методами ДТА и РФА. ДТА проводили на дифференциально-сканирующем калориметре 404 F1 PEGASUSSYSTEM фирмы NETZSCH. Скоростью нагревания составляла  $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ . В отдельных случаях для определения температуры ликвидуса были сняты кривые охлаждения. Результаты измерений ДТА обрабатывались с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus Software. Точность измерения температуры находилась в пределах  $\pm 2^\circ$ .

Рентгенофазовый анализ был проведен при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER с  $\text{CuK}\alpha_1$  излучением. Рентгенограммы индексировались с помощью программы Topas V3.0 Software Bruker.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РФА анализ отожжённых образцов показал, что сплавы  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-GeS}_2$ , содержащие не более 15 мол%  $\text{GeS}_2$  однофазны и имеют дифракционные пики идентичные как для чистого соединения  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  с незначительным сдвигом вправо (Рис.1).



**Рис. 1.** Порошковые дифрактограммы сплавов  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-GeS}_2$

Это свидетельствует об образовании до 15 мол % твердого раствора на основе соединения  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ . Индексированием этих порошковых рентгенограмм вычислены следующие параметры решетки:

$$\begin{aligned} \text{Cu}_3\text{SbS}_4 & a=5.3731 \text{ \AA}; & c=10.7506 \text{ \AA}; \\ (\text{Cu}_3\text{SbS}_4)_{0.1}(\text{GeS}_2)_{0.9} & a=5.3609 \text{ \AA}; & c=10.743 \text{ \AA}; \\ (\text{Cu}_3\text{SbS}_4)_{0.15}(\text{GeS}_2)_{0.85} & a=5.3551 \text{ \AA}; & c=10.7307 \text{ \AA}; \end{aligned}$$

Образование твердых растворов в системе  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-GeS}_2$  подтверждено также результатами ДТА (Рис.2). Однако, данные ДТА, также как и РФА, показали, что система  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-GeS}_2$  в целом неквазибинарна и характеризуется сложным взаимодействием в области составов, более богатых  $\text{GeS}_2$ . Данные ДТА для сплавов с большим содержанием  $\text{GeS}_2$  не удалось интерпретировать. Поэтому на Рис.2 представлен фрагмент фазовой диаграммы системы  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-GeS}_2$ .

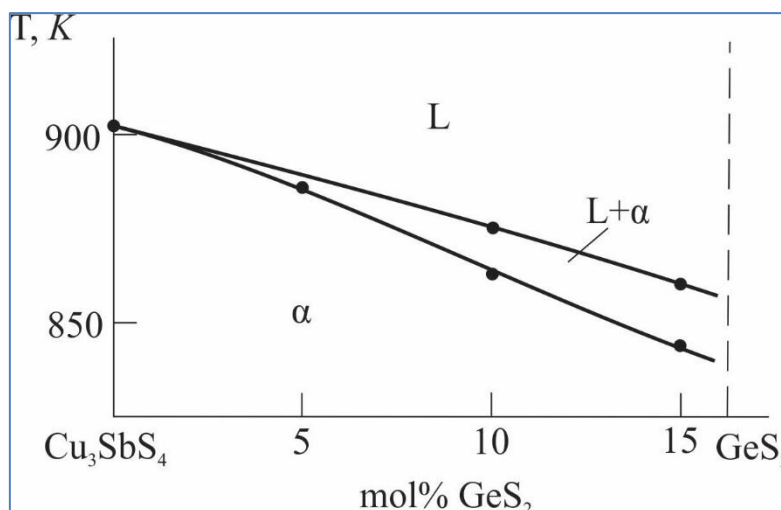


Рис.2. Фрагмент фазовой диаграммы системы  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-GeS}_2$ .

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

#### References

1. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te / Ed. Ahluwalia G.K. 2016. Cham.: Springer, 461 P.
2. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд. БГУ, 1993. 342 с.
3. Chen, K.; Du, B.; Bonini, N.; Weber, C.; Yan, H.; Reece, M. J. Theory-Guided Synthesis of an Eco-Friendly and Low-Cost Copper Based Sulfide Thermoelectric Material. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 27135–27140.
4. Suekuni, K., & Takabatake, T. (2016). *Research Update: Cu–S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium temperatures. APL Materials*, 4(10), 104503.
5. Chetty, R., Bali, A., & Mallik, R. C. (2015). *Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview. Journal of Materials Chemistry C*, 3(48), 12364–12378.\*
6. Li, Y.; Qin, X.; Li, D.; Li, X.; Liu, Y.; Zhang, J.; Song, C.; Xin, H. Transport properties and enhanced thermoelectric performance of aluminum doped  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ . *RSC Adv.* 2015, 5, 31399–31403.
7. Zhao, D.; Wu, D.; Bo, L. Enhanced Thermoelectric Properties of  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  Compounds via Gallium Doping. *Energies* 2017, 10, 1524.
8. Liu, Y.; Garcia, G.; Ortega, S.; Cadavid, D.; Palacios, P.; Lu, J.; Ibanez, M.; Xi, L.; De Roo, J.; Lopez, A. M.; Marti-Sanchez, S.; Cabezas, I.; Mata, M. d. l.; Luo, Z.; Dun, C.; Dobrozhan, O.; Carroll, D.; Zhang, W.; Martins, J. C.; Kovalenko, M.; Arbiol, J.; Noriega, G.; Song, J.; Wahnnon, P.; Cabot, A. Solution-Based Synthesis and Processing of Sn- and Bi-Doped  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  Nanocrystals, Nanomaterials and Ring-Shaped Thermoelectric Generators. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 2592–2602.
9. Chen, K., Di Paola, C., Laricchia, S., Reece, M. J., Weber, C., McCabe, E., ... Bonini, N. (2020). *Structural and electronic evolution in the  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-Cu}_3\text{SnS}_4$  solid solution. Journal of Materials Chemistry C*. doi:10.1039/d0tc01804j
10. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. Massalski T.B. Second ed., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990. P. 3589.
11. Rubenstein, M., & Roland, G. (1971). *A monoclinic modification of germanium disulfide,  $\text{GeS}_2$ . Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 27(2), 505–506. doi:10.1107/s0567740871002450

## PHASE EQUILIBRIA ALONG THE $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-GeS}_2$ SECTION OF THE Cu-Ge-Sb-S SYSTEM

<sup>1</sup>Baladzhaeva A.N., <sup>1</sup>Ismayilova E.N., <sup>2</sup>Shevelkov A.V., <sup>1</sup>Bakhtiyarly I.B.,  
<sup>1</sup>Mashadiyeva L.F.

<sup>1</sup>Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS  
<sup>2</sup>Moscow State University  
[ismayilova818@mail.ru](mailto:ismayilova818@mail.ru)

Phase equilibria on  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-GeS}_2$  section have been studied by DTA and XRD. It was found that solid solutions ( $\alpha$ -phase) based on the  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  compound with the Sb $\rightarrow$ Ge substitution are formed in the system. The extent of solid solutions is up to 15 mol%. In the GeSe<sub>2</sub>-rich composition region phase equilibria are complex.

## Cu-Ge-Sb-S SİSTEMİNİN $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-GeS}_2$ KƏSİYİ ÜZRƏFAZA TARAZLIQLARI

<sup>1</sup>Balacayeva A.N., <sup>1</sup>Ismayilova E.N., <sup>2</sup>Şevelkov A.V., <sup>1</sup>Bəxtiyarlı İ.B., <sup>1</sup>Məşədiyeva L.F.

<sup>1</sup>AMEA Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu  
<sup>2</sup>Moskva Dövlət Universiteti  
[ismayilova818@mail.ru](mailto:ismayilova818@mail.ru)

Cu-Ge-Sb-S sisteminin  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{-GeS}_2$  kəsiyi üzrə faza tarazlıqları DTA və XRD üsulları ilə öyrənilmişdir. Sistemdə  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  birləşməsi əsasında Sb $\rightarrow$ Ge əvəz etmə bərk məhlulların ( $\alpha$ -faza) əmələ gəlməsi aşkar edilmişdir. Bərk məhlulların genişliyi 15 mol%-ə qədərdir. Sistemin GeSe<sub>2</sub> ilə zəngin olan sahəsində faza tarazlıqları mürəkkəbdir.

## О ХАРАКТЕРЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ $\text{MGa}_2\text{X}_4\text{-MIn}_2\text{X}_4$ (M – Mn, Fe; X – S, Se, Te)

*Мамедов.Ф.М.*

*Институт Катализа и Неорганической Химии им. Акад. М. Нагиева  
НАН Азербайджана  
[faikmamadov@mail.ru](mailto:faikmamadov@mail.ru)*

**Key words:** manganese and iron chalcogenides, phase equilibria, Fe(Mn)GaInX<sub>4</sub> compounds, solid solutions, crystal structure.

**Ключевые слова:** халькогениды марганца и железа, фазовые равновесия, соединения Fe(Mn)GaInX<sub>4</sub>, твердые растворы, кристаллическая структура.

В работе представлены и сравнены данные по фазовым равновесиям в системах  $\text{MGa}_2\text{X}_4\text{-MIn}_2\text{X}_4$  (M – Mn, Fe; X – S, Se, Te). Показано, что из 6 возможных систем указанного типа 4 изучены. Изученные системы являются квазибинарными и характеризуются образованием широких областей твердых растворов на основе исходных соединений. Характерной особенностью всех четырех систем является то, что фазы состава  $\text{MGaInX}_4$  плавятся конгруэнтно и имеют упорядоченные кристаллические структуры, характерные для химических соединений.

### Введение

Среди сложных халькогенидов важное место занимают соединения, содержащие переходные элементы, в частности тройные соединения типа  $\text{MB}_2\text{X}_4$  (M – Mn, Fe, Co, Ni; B – Ga, In, Sb, Bi; X – S, Se, Te). Соединениям этого класса присущи явления



электронно- или оптически управляемого магнетизма и они весьма перспективны для создания на их основе разнообразных функциональных устройств управляемых магнитным полем [1–5]. В последнее время установлено, что некоторые соединения указанного типа являются магнитными топологическими изоляторами и чрезвычайно перспективны для создания на их основе супербыстрых элементов памяти, устройств спинтроники, квантовых компьютеров, детекторов и т.д. [6-12].

Исследования последних лет показали, что варьированием состава вышеуказанных соединений путем получения твердых растворов различного типа замещения можно существенно улучшить и расширить диапазон их функциональных характеристик [13–17].

Разработки многокомпонентных неорганических материалов, большое значение имеет установление характера фазовых равновесий в соответствующих системах [18, 19]. Фазовые диаграммы позволяют выявить новые промежуточные фазы, установить их характер образования, области первичной кристаллизации и гомогенности, наличие полиморфных превращений и т.д. Совокупность этих данных является основой для разработки методик синтеза и выращивания кристаллов с заданным составом и свойствами [19].

В данной работе обобщены литературные данные по фазовым равновесиям в системах  $MGa_2X_4 - MIn_2X_4$  и отмечены некоторые особенности фазовых равновесий и фазообразования в них.

Анализ литературных данных показал, что из 6 возможных систем указанного типа для четырех изучены фазовые равновесия [20-24]. Согласно данным этих работ, все изученные системы являются квазибинарными.

**Система  $FeGa_2S_4-FeIn_2S_4$**  [20] является квазибинарным и относится эвтектическому типу с образованием широких областей твердых растворов на основе исходных тройных соединений ( $\beta$ - и  $\gamma$ -фазы). Эвтектика имеет состав 70 мол%  $FeIn_2S_4$  и кристаллизуется при 1340 К (рис.).

По данным [20] плавление  $\beta$  - фазы состава 50 мол%  $FeIn_2S_4$  является изотермическим процессом (точка К), тогда как твердые растворы других составов плавятся в интервале температур. Это позволяет охарактеризовать сплав состава  $FeGaInS_4$  как упорядоченную фазу с конгруэнтным плавлением.

В таблице представлены фазовые составы сплавов, а также типы и параметры кристаллических решеток твердых растворов системы  $FeGa_2S_4-FeIn_2S_4$  и других систем данного типа.

**Таблица.**

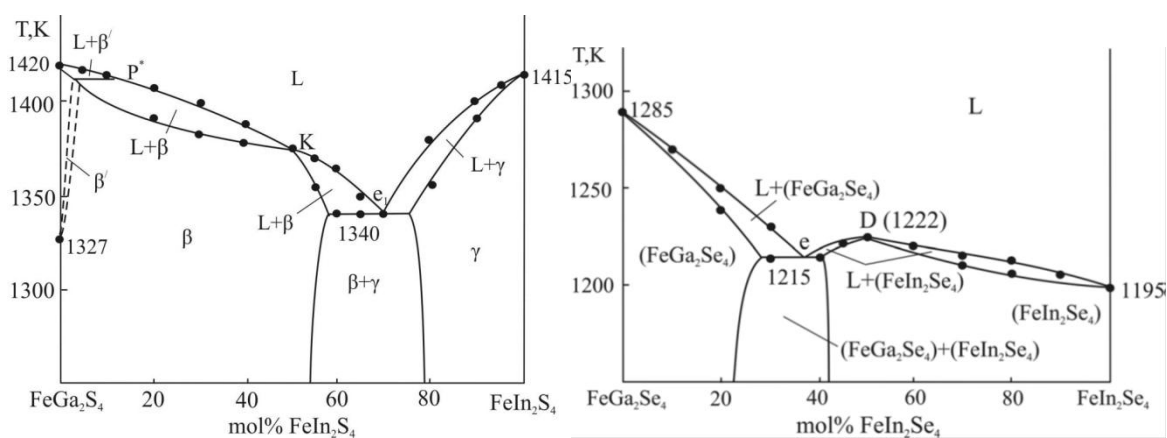
Составы и кристаллографические параметры фаз в некоторых систем составленных из соединений  $MB_2X_4$

Систем	Фазовый состав, mol%	Тип и параметры кристаллической решетки, нм
FeGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> -FeIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	mol% FeIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	
	FeGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	тригональная, $P-3m1$ $a=0.36543(3)$ ; $c=1.20558(8)$
	20	тригональная, $P-3m1$ $a=0.369503(3)$ ; $c=1.211243(7)$
	40	тригональная, $P-3m1$ $a=0,379503(2)$ ; $c=1.216903(6)$
	50	тригональная, $P-3m1$ $a =0.37765(1)$ , $c=1.22257(3)$
	80	кубическая, $Fd-3ma= 1.05152(8)$
	100	кубическая, $Fd-3m,a = 1.0607(7)$
FeGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	mol % FeGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	

	FeIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> 20 40 50 80 100	тригональная, $P-3m1$ , $a=0.40173(3)$ ; $c=3.8972(12)$ тригональная, $P-3m1$ , $a=0,39831(3)$ ; $c=3.8811(4)$ тригональная, $P-3m1$ , $a=0,39475(3)$ ; $c=3.86431(4)$ тригональная, $P-3m1$ , $a=0.39290(1)$ , $c=3.8542(6)$ кубическая, $F-432m$ , $a=0.55492(4)$ кубическая, $F-432m$ , $a=0.55006(3)$
MnGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> - MnIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	mol % MnGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> MnIn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> 50 100	тригональная, $R-3m$ , $a=0,405289$ (45); $c=3.94494$ (44) тригональная, $P-3m1$ , $a=0,39812$ (4); $c=1,29904$ (1) тетрагональная, $I-4$ , $a=0.5677$ (7); $c=0.10761$ (9)
MnGa <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> -MnIn <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	mol % MnGa <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> MnIn <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> 20 40 50 60 100	тетрагональная, $I-42m$ , $a=0,61949$ (5); $c=1.23956$ (2) тетрагональная, $I-42m$ , $a=0,61553$ (3); $c=1.23026$ (7) тетрагональная, $I-42m$ , $a=0,61207$ (3); $c=1.22232$ (7) тетрагональная, $I-42m$ , $a=0,610293$ (7), $c=1.21766$ (2) тетрагональная, $I-42m$ , $a=0,60816$ (3), $c=1.21308$ (8) псевдо-тетрагональная, $a=b=0,8486$ , $c=4.840$ .

**Система FeGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>** [21] характеризуется наличием дистектического (D) и эвтектического (e) равновесий и образованием широких областей твердых растворов ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы) со стороны обоих исходных соединений (рис. ). Обращает на себя внимание конгруэнтное плавление  $\beta$ -фазы состава FeGaInSe<sub>4</sub> при 1222 К.

**Система MnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-MnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>.** Фазовая диаграмма этой системы не построена. Однако в [22] показано, что она также характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе обоих исходных соединений. Растворимость на основе MnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> составляет 25 мол%, а на основе MnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> – 60 мол%. Сплав состава MnGaInSe<sub>4</sub> плавится конгруэнтно при 1220 К. На основе анализа порошковых дифрактограмм установлено, что сплав состава 50 мол% MnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (фаза состава MnGaInSe<sub>4</sub>) имеет качественно новую дифракционную картину отличающуюся от дифрактограмм исходных тройных соединений. Кристаллическая структура MnGaInSe<sub>4</sub> уточнена в [18] методом Ритвельда с использованием программы TOPAS-4.2. Установлено, что соединение MnGaInSe<sub>4</sub> кристаллизуется в тригональной сингонии (табл).

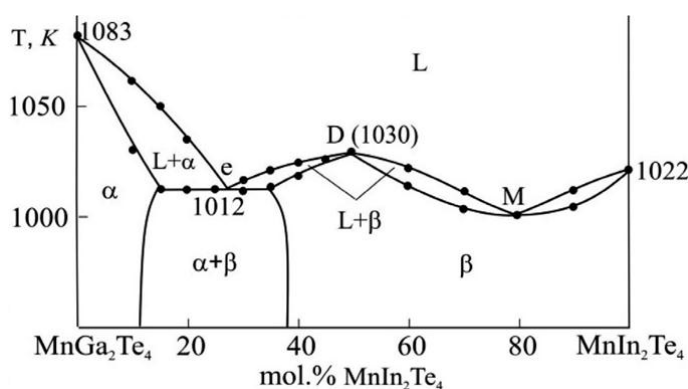


**Рис.3.** Фазовые диаграммы систем  $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$  и  $\text{MnGa}_2\text{Te}_4\text{-MnIn}_2\text{Te}_4$

**Система  $\text{MnGa}_2\text{Te}_4\text{-MnIn}_2\text{Te}_4$ .** Фазовая диаграмма этой системы (рис.), представленная в [23], качественно аналогична системе  $\text{FeGa}_2\text{Se}_4\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$ . Растворимость на основе  $\text{MnGa}_2\text{Te}_4$  составляет 12-14 мол% ( $\alpha$ -фаза), а на основе  $\text{MnIn}_2\text{Te}_4$  – более 60 мол% ( $\beta$ -фаза). Температура конгруэнтного плавления  $\beta$ -фазы состава  $\text{MnGaInTe}_4$  равна 1030 К.

### Литературы

1. Haeseler H., Srivastava S. K. //Zeitschrift für Kristallographie. 2000. V. 215. P. 205.
2. Ranmohotti K. G. S., Djieutedjeu H., Lopez J. et.al. //J. American Chemical Society, 2015. V. 137. No 2. P. 691.
3. Djieutedjeu H., P. A., Rotaru European Journal of Chemistry. 2011. P.3969–3977.
4. Bodnar I. V., A., Pavlyukovets S. Inorganic Materials. No 6. P. 604.
5. Niftiyev N. N., M., Quseynov V. I., Sh. //Semiconductors. 2018. V. 52, No 6. P. 683.
6. Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H., Zeugner A. et.al. // Nature. 2019. V. 576. P. 416.
7. Xu L., Mao Y., Wang H., et.al. // Science Bulletin. 2020. V. 65. I. 24. P. 2086.
8. Klimovskikh, I.I., Otrokov, M.M., Estyunin, D. et. al. // npj Quantum Mater. 2020. V.5. I.54. P.1.
9. Estyunin D.A. , Klimovskikh I.I. , Shikin A.M. et.al. //APL Materials. 2020. V.8. P.021105.
10. Yonghao Y., Xintong W., Hao L., et.al. // Nano Lett. 2020. V. 20. P.3271.
11. Zhou L., Tan Z., Yan D., et.al. // Physical review B. 2020. V.102. P.085114.
12. Yujun D., Yijun Y., Meng Z., et.al. // Science. 2020. V.367. I.6480. P. 895.
13. Moroz N. A., Lopez J. S., Djieutedjeu H. et.al.//Chemistry of Materials. 2016. V.28. No 23, P. 8570.
14. Djieutedjeu H., Zhou X., Chi X., Haldolaarachchige N. et.al. // Journal of Materials Chemistry C. 2014. V. 2. P. 6199.
15. Ranmohotti K. G. S., Djieutedjeu H., Poudeu P. F. P. //Journal of the American Chemical Society. 2012. V. 134, No 34. P.14033.
16. Bodnar I. V., Trukhanov S. V. // Semiconductors. 2011. V. 45. No11. P. 1408.
17. Mamedov F. M., Niftiyev N. N. // Semiconductors. 2016. V.50. No 9. P. 1203.
18. Tomashyk V., Feychuk P., Shcherbak L. Ternary Alloys Based on II–VI Semiconductor Compounds. CRC Press, 2013, 560 p.
19. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., et al. //Russ. J. Inorg. Chem..2017. V. 62, No 13, P. 1703.
20. Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Efendiyeva N.N., Imamaliyeva S.Z.. // Chemical problems. 2019. V.17. No.1 . P.58.
21. Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Imamaliyeva, S.Z., Babanly M.B. J. Phase Equilib. Diffus., 2019, v.40, p.787–796.



Makongo J. A., et.al. // Inorganic V. 26.

Viktorov I. A. // 2010. V. 46.

Mamedov F. Kurbanov S.

22. Мамедов Ф. М. Международная научная конференция «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии». СГУ. Сумгаит.2021.
23. Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Aliyeva Y.R. et.al. //Acta Chim. Slov. 2019. V. 66. P.466.

## ABOUT THE CHARACTER OF PHASE EQUILIBRIES IN SYSTEMS M $Ga_2X_4$ -M $In_2X_4$ (M - Mn, Fe; X - S, Se, Te)

*Mamedov.F. M.*  
[faikmamadov@mail.ru](mailto:faikmamadov@mail.ru)

The paper presents and compares the data on phase equilibria in the systems **M $Ga_2X_4$ -M $In_2X_4$**  (M - Mn, Fe; X - S, Se, Te). It is shown that out of 6 possible systems of this type, 4 have been studied. The studied systems are quasi-binary and are characterized by the formation of wide regions of solid solutions based on the starting compounds. A characteristic feature of all four systems is that the phases with the M $GaInX_4$  composition melt congruently and have ordered crystal structures characteristic of chemical compounds.

## GeSb $_2$ Te $_4$ - SnSb $_2$ Te $_4$ SISTEMINDƏ FAZA TARAZLIQLARI

<sup>1</sup>*Nəbiyev E.R.*, <sup>2</sup>*Sultanova S.Q.*, <sup>1</sup>*Yusibov Y.Ə.*, <sup>2,3</sup>*Babanlı M.B.*

<sup>1</sup>*Gəncə Dövlət Universiteti*

<sup>2</sup>*Bakı Dövlət Universiteti*

<sup>3</sup>*Kataliz və qeyri-üzvi kimya İnstitutu, AMEA*

[babanlymb@gmail.com](mailto:babanlymb@gmail.com)

**Açar sözlər:**germanium-stibium telluridi, qalay-stibium telluridi, faza tarazlıqları, bərk məhlullar, kristal quruluş

**Keywords:** germanium-bismuth tellurides, tin-bismuth tellurides, phase equilibria, solid solutions.

**Ключевые слова:** теллурид германия сурьмы, теллурид германия олова, фазовые равновесия, твердые растворы, кристаллическая структура

DTA və RFA üsulları ilə GeSb $_2$ Te $_4$ -SnSb $_2$ Te $_4$  sistemi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, o, müvafiq dördkomponentli sistemin kvazistabil kəsiyidir. Sistemdə tetradimitəbənzər laylı quruluşlu fasiləsiz bərk məhlullar sırası aşkar edilmiş, bərk məhlulların ərimə xarakteri və temperaturları, həmçinin kristal qəfəs parametrləri təyin olunmuşdur.

### Giriş

A<sup>IV</sup>B<sup>V</sup> $_2$ Te $_4$  (A<sup>IV</sup>- Ge, Sn, Pb; B<sup>V</sup>-Sb, Bi) tirpli birləşmələr tetradimitəbənzər laylı quruluşa malik olub, maraqlı termoelektrik və topoloji izolyator xassələri nümayiş etdirirlər [1-6].

Bu birləşmələrin funksional xassələrinin məqsədyönlü dəyişdirilməsinin əsas yollarından biri onlar əsasında mürəkkəb tərkibli bərk məhlulların alınmasıdır. Bu onunla əlaqədərdir ki, bərk məhlulların tərkibini geniş intervalda dəyişdirmək mümkündür, bu isə onların funksional xassələrini optimalaşdırmaq üçün geniş imkanlar yaradır [2, 7, 8].

Bu işdə biz topoloji izolyator xassəli yeni dəyiçən tərkibli fazalar alınması istiqamətində tədqiqatların davamı olaraq GeSb $_2$ Te $_4$ -SnSb $_2$ Te $_4$  sistemində faza tarazlıqlarının tədqiqatının nəticələrini təqdim edirik.

### Təcrübi hissə

Tədqiqatlar aparmaq üçün Almaniyanın Alfa Aesar şirkətindən alınmış kimyəvi təmiz elementar komponentlər istifadə olunmuşdur. İlkin mərhələdə elementar komponentlərin vakuum şəraitində ( $\sim 10^{-2}$  Pa) kvarts ampulalarda birgə əridilməsi ilə  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  və  $\text{SnSb}_2\text{Te}_4$  birləşmələri sintez olunmuş və identifikasiya edilmişdir.

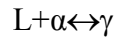
$\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ - $\text{SnSb}_2\text{Te}_4$  sisteminin nümunələri ilkin üçlü birləşmələrin vakuum şəraitində birgə əridilməsi və maye haldan ( $700^\circ\text{C}$ ) tavlandırılması ilə hazırlanmışdır. Seçilmiş nümunələrin qızma termoqramları əsasında solidus temperaturları müəyyən edilmiş və xəlitələr həmin temperaturdan  $20$ - $50^\circ$  aşağıda uzun müddətli ( $1000$  s.) termiki emal edilmişdir.

Faza tarazlıqları DTA (NETZSCH 404 F1 Pegasus pirometrləri; xromel-alümel termocütləri), RFA (D8 ADVANCE ovuntu difraktoqramları,  $\text{CuK}_\alpha$ -şüalanma) üsulları ilə tədqiq edilmişdir.

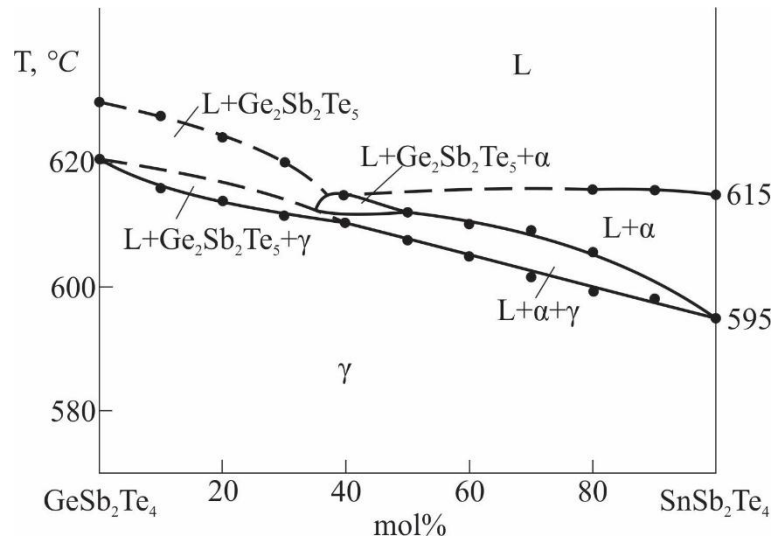
### Nəticələr

Termiki emaldan keçirilmiş nümunələrin DTA nəticələri əsasında sistemin T-x diaqramı qurulmuşdur (şəkl.). Müəyyən edilmişdir ki, sistem hər iki ilkin birləşmənin inkonqruent əriməsi [2, 9] səbəbindən qeyri-kvazibinardır, lakin soldusdan aşağıda stabildir. Likvidus əyrisi iki qoldan ibarətdir.  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  birləşməsinin  $\text{L}+\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 \leftrightarrow \text{GeSb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{SnSb}_2\text{Te}_4$  birləşməsinin isə  $\text{L}+\text{SnTe} \leftrightarrow \text{SnSb}_2\text{Te}_4$  peritektik reaksiyası üzrə parçalanmaqla əridiyini nəzərə alaraq göstərmək olar ki, bu qollar soldan sağa  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  və  $\text{SnTe}$  (və ya onun əsasında  $\alpha$ -faza) fazaların ilkin kristallaşmasına uyğun gəlir (şəkl.).

Likvidusdan aşağıdakı kiçik temperatur və qatılıq sahəsində  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5+\alpha$  qarışığının birgə kristallaşması müşahidə edilir.  $0$ - $35$  mol%  $\text{SnSb}_2\text{Te}_4$  tərkib intervalında kristallaşma monovariant peritektik reaksiyası üzrə,  $50$ - $100$  mol%  $\text{SnSb}_2\text{Te}_4$  tərkib intervalında isə



monovariant peritektik reaksiyası üzrə davam edir. Bu reaksiyaların gedişində fazada diaqram üzərində  $\text{L}+\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5+\gamma$  və  $\text{L}+\alpha+\gamma$  üçfazlı sahələri yaranır (şəkl.).



Şəkl.  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ - $\text{SnSb}_2\text{Te}_4$  sisteminin faza diaqramı

Bütün nümunələrin kristallaşması bircinsli  $\gamma$ -fazanın əmələ gəlməsi ilə başa çatır. Faza diaqramlarının quruluş xüsusiyyətlərinə görə bəzilər sahə  $\text{L}+\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5+\gamma$  və  $\text{L}+\alpha+\gamma$  üçfazlı sahələri ilə ilə birbaşa həmsərhəd olubilməz. Bu yalnız o halda mümkündür ki, nümunələrin tərkibləri  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ - $\text{SnSb}_2\text{Te}_4$  kəsiyi üzərində olsun. Bizim halda bu şərt ödəndiyindən yuxarıda göstərilən monovariant peritektik reaksiyalarda maye faza və onunla reaksiyaya girən bərk faza ( $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  və ya  $\alpha$ ) eyni zamanda tam sərf olunur.

Sintez olunmuş və tarazlıq halına gətirilmiş nümunələr intoz difraktoqramları əsasında tədqiq etdiyimiz sistemin ilkin birləşmələrinin və müxtəlif tərkibli bərk məhlullarının

bircinsliliyi təsdiq edilmiş və onların kristalqəfəsparemetrlərihesablanmışdır. Müəyyən edilmişdirki, bütün nümunələr tetradimitəbənzər laylıquruluşamalıkdirlərvə onların qəfəsparemetrləritərkibinxəttifunksiyasıdır.

Alınmış yeni dəyişən tərkibli fazalar potensial topoloji izolyator və termoelektrik materialları kimi maraqlıdır.

*İş Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondunun qismən maliyyə dəstəyi ilə yerinə yetirilmişdir. Qrant № EIF / MQM / Elm-Təhsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.*

### Ədəbiyyat

1. A.V.Shevelkov, *Chemical aspects of the design of thermoelectric materials* // Russ. Chem. Rev, 2008, v.77, p.1-19
2. Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z. S., Shevel'kov A.V., and Amiraslanov I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides // Russ. J. Inorg. Chem., 2017, v. 62, No. 13, pp. 1703–1729
3. M. Nurmamat, K. Okamoto, S. Zhu, T. V. Menshchikova, I. P. Rusinov, V. O. Korostelev, K. Miyamoto, T. Okuda, T. Miyashita, X. Wang, Y. Ishida, K. Sumida, E. F. Schwier, M. Ye, Z. S. Aliev, M. B. Babanly, I. R. Amiraslanov, Evgueni V. Chulkov, K. A. Kokh, O. Tereshchenko, K. Shimada, S. Shin, A. Kimura, Topologically non-trivial phase-change compound GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> // ACS Nano 2020, 14, 7, 9059–9065
4. D. Pacile, S. V. Ereemeev, M. Caputo, M. Pisarra, O. De Luca, I. Grimaldi, J. Fujii, Z. S. Aliev, M. B. Babanly, I. Vobornik, R. G. Agostino, A. Goldoni, E. V. Chulkov, and M. Papagno. Deep insight into the electronic structure of ternary topological insulators: A comparative study of PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> and PbBi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> // Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters, 2018, p.1800341-8
5. I.A. Shvets, I.I. Klimovskikh, Z.S. Aliev, M.B. Babanly, F.J. Zúniga, J. Sánchez-Barriga, M. Krivenkov, A.M. Shikin, E.V.Chulkov, Surface electronic structure of the wide band gap topological insulator PbBi<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> // Phys. Rev. B, 2019, v. 100, p.195127
6. Papagno M., Ereemeev S., Fujii J., Aliev Z.S. et al. Multiple Coexisting Dirac Surface States in Three-Dimensional Topological Insulator PbBi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> // ACS Nano, 2016, v.10, pp. 3518-3524
7. Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M., Imamaliyeva S.Z., Taghiyev D.B., Yusibov Y.A. Some aspects of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenid systems by the EMF method // Russian J. Inorg. Chem, 2019, № 13, p.1649–1671
8. Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B., and Babanly M.B. Physicochemical Aspects of Development of Multicomponent Chalcogenide Phases Having the Tl<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> Structure: A Review. Russ. J. Inorg. Chem. 2018, vol. 63, p.1703-1724.
9. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Справочник. М.: Наука, 1991, 368 с.

### THE PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>- SnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> SYSTEM

<sup>1</sup>Nabiyev E.R., <sup>2</sup>Sultanova S.G., <sup>1</sup> Yusibov Y.A., <sup>2,3</sup>Babanly M.B.

<sup>1</sup>Ganja State University

<sup>2</sup>Baku State University

<sup>3</sup>Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS

[babanlymb@gmail.com](mailto:babanlymb@gmail.com)

The GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>- SnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> system was studied by DTA and XRD. It was found that it is a quasistable cross section of the corresponding quaternary system and forms a continuous series of solid solutions with tetradymite-like layered structure.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>- SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>

<sup>1</sup>Набиев Э.Р., <sup>2</sup>Султанова С.Г., <sup>1</sup>Юсубов Ю.А., <sup>2,3</sup>Бабанлы М.Б.

<sup>1</sup>Гянджинский Государственный Университет

<sup>2</sup>Бакинский Государственный Университет

<sup>3</sup>Институт Катализа и неорганической химии, НАНА

[babanlymb@gmail.com](mailto:babanlymb@gmail.com)

Методами ДТА и РФА изучена система GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>-SnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>. Показано, что система является квазистабильным сечением соответствующей четверной системы. В системе обнаружены непрерывные твердые растворы с тетрадимитоподобной структурой, определены характер и температуры плавления твердых растворов, а также параметры кристаллических решеток.

## Cu-Ag-Si-S SISTEMİNİN Cu<sub>2</sub>S-Ag<sub>2</sub>S-Ag<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub> TƏRKİB SAHƏSİNDƏ BƏRKFAZA TARAZLIQLARI

<sup>1</sup>Yusibov Y.A., <sup>1</sup>Namazov C.S., <sup>1</sup>Alverdiyev İ.C., <sup>2</sup>Həsənova Z.T., <sup>2,3</sup>Babanlı M.B.

<sup>1</sup>Gəncə Dövlət Universiteti

<sup>2</sup>Bakı Dövlət Universiteti

<sup>2</sup>Kataliz və qeyri-üzvi kimya İnstitutu, AMEA

[babanlymb@gamil.com](mailto:babanlymb@gamil.com)

**Açar sözlər:** mis-silisiyum sulfidləri, gümüş-silisiyum sulfidləri, arqirodit tipli fazalar, faza tarazlıqları, bərk məhlullar.

**Keywords:** copper-silicon sulfides, silver-silicon sulfides, argyrodite-type phases, phase equilibria, solid solutions.

İşdə Cu-Ag-Si-S sisteminin Cu<sub>2</sub>S-Ag<sub>2</sub>S-Ag<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub> tərkib sahəsində bərkfaza tarazlıqları öyrənilmiş, faza diaqramının 750 və 550 K temperaturlarda izotermik kəsikləri qurulmuşdur. Sistemdə Cu<sub>2</sub>S-Ag<sub>2</sub>S və Ag<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub> yan tərəfləri və Cu<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub> daxili kəsiyi üzrə geniş və ya fasiləsiz bərk məhlul sahələri aşkar edilmişdir. 750 və 550 K temperaturlarda izotermik kəsiklər üzrə faza tarazlıqları xarakteri müqayisəli təhlil edilmişdir.

### GİRİŞ

Mis və gümüşün p<sup>2</sup>-elementlərlə xalkogenidləri və onlar əsasında bərk məhlullar və aşqarlanmış fazalar termoelektrik, fotoelektrik, optik və s. xassələrə malik olan pespektivli ekoloji təmiz funksional materiallardır [1, 2]. Onların bir çoxu həm də ion keçiriciliyinə malik olub, ionselektiv elektrodlar, bərk elektrolitlər və s. kimi tətbiq üçün pespektivlidirlər [3,4]. Bu xalkogenidlər sırasında A<sup>I</sup><sub>8</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>6</sub> və A<sup>I</sup><sub>2</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>3</sub> (A<sup>I</sup>- Cu, Ag; B<sup>IV</sup>-Si, Ge, Sn; X-S, Se) tipli birləşmələrin funksional xassələri daha ətraflı öyrənilmişdir. Həmin birləşmələr əsasında bərk məhlulların alınması praktiki baxımdan böyük maraq kəsb edir, çünki bərk məhlulların tərkibini dəyişməklə xassələrini optimallaşdırmaq mümkündür.

Yeni dəyişən tərkibli xalkogenid fazaların axtarışı baxımından Cu<sub>2</sub>X-Ag<sub>2</sub>X-B<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> sistemləri böyük maraq kəsb edir. Onların sərhəd Cu<sub>2</sub>X-B<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> və Ag<sub>2</sub>X-B<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> sistemlərində A<sup>I</sup><sub>2</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>3</sub>, A<sup>I</sup><sub>8</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>6</sub> tərkibli üçlü birləşmələr mövcuddur. Ona görə də Cu<sub>2</sub>X-Ag<sub>2</sub>X-B<sup>IV</sup>X<sub>2</sub> sistemlərində müvafiq izoformul birləşmələr arasında geniş əvəzlənmə bərk məhlulları əmələgəlməsi və həmin bərk məhlulların eyni zamanda mis və gümüş kationlarına görə ion keçiriciliyinə malik olmaları gözlənilir. [5-10] işlərində

$\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  və  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  sistemlərində faza tarazlığının tədqiqi onlarda izoformul birləşmələr əsasında geniş və ya fasiləsiz bərk məhlullar əmələ gəlməsini təsdiq etmişdir.

Təqdim olunan işin məqsədi  $\text{Cu}-\text{Ag}-\text{Si}-\text{S}$  sisteminin  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{SiS}_3-\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  tərkib sahəsində bərkfaza tarazlıqları tədqiqidir.

## TƏCRÜBİ HISSƏ

$\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{SiS}_3-\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  sisteminin tədqiq üçün əvvəlcə ilkin binar və üçlü birləşmələr, həmçinin bu tərkib sahəsində mövcud olan  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  və  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  birləşmələri sintez edilmişdir. Sintezlər yüksək təmizliyə malik müvafiq bəsitməddələrin stexiometrik nisbətə götürülmüş qarışıqlarının kvars ampulalarda vakuum şəraitində ( $10^{-2}\text{Pa}$ ) əridilməsi ilə aparılmışdır. Bütün bu birləşmələrin ərimə temperaturlarında kükürdün ( $T_{\text{qay}}=718\text{ K}$ ) doymuş buxar təzyiqi yüksək olduğundan sintez məhsulunda kizonal rejimdə aparılmışdır.

Sintez olunmuş birləşmələr DTA və RFA üsulları ilə identifikasiya edilmişlər. Sonra onların müxtəlif nisbətlərdə vakuum şəraitində birgə əridilməsi ilə  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{SiS}_3-\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  sisteminin müxtəlif tərkibli xəlitələri sintez edilmişdir. Hazırlanmış xəlitələrin tarazlıq halına gətirilməsi üçün onlar  $750\text{ K}$  (seriya I) və  $550\text{ K}$ -də (seriya II)  $500\text{ s}$ . müddətində termiki emal edilmiş və soyuq suya atmaqla təvəllül edilmişlər.

Hazırlanmış nümunələr DTA (NETZSCH 404 F1 Pegasus sistemi) və RFA (Bruker D8 ADVANCE və D2 Phaser difraktometrlər,  $\text{CuK}\alpha$ -şüalanması) üsulları ilə tədqiq olunmuşlar.

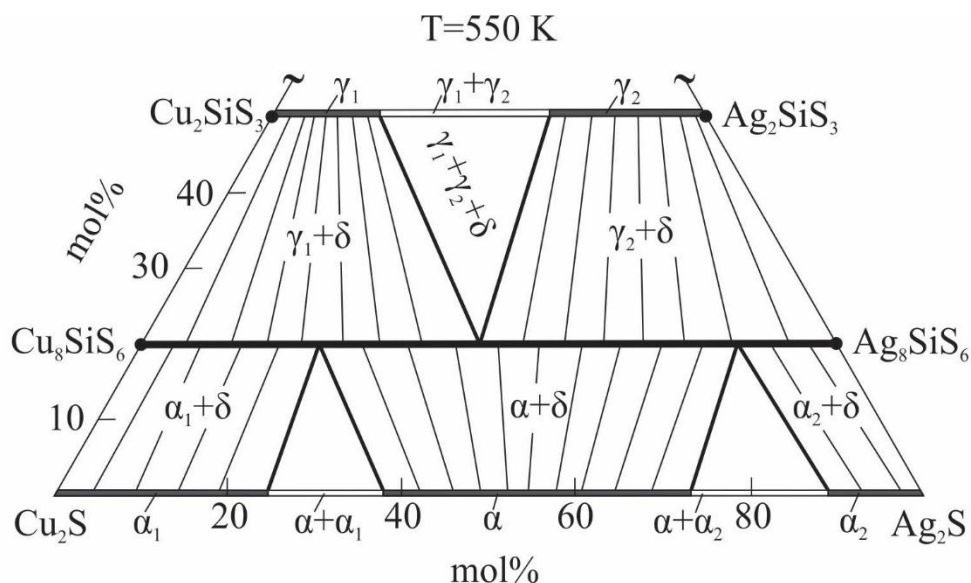
## NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Faza diaqramının  $750$  və  $550\text{ K}$ -də izotermik kəsiklərini qurmaq üçün həmin temperaturalarda termiki emal edilmiş və təvəllül edilmiş nümunələr üçün DTA və RFA nəticələri ilə yanaşı sərhəd sistemlərə aid ədəbiyyat məlumatlarından istifadə olunmuşdur.

**750 K-də izotermik kəsik.** Faza diaqramının bu kəsiyi  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$  kənar kvazibinar sistemində fasiləsiz yüksək temperaturu  $\alpha$ -bərk məhlullar, digər iki kənar sistemdə isə  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  (yüksək temperaturu kubik quruluşlu modifikasiya);  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  (yüksək temperaturu kubik quruluşlu modifikasiya) və  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$  birləşməsini əks etdirir. Kənar  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  sistemi ilə yanaşı daxili  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  kəsiyi də stabildir.  $750\text{ K}$ -də  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$  və  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  kəsikləri üzrə fasiləsiz ( $\delta$ -faza),  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  kəsiyi üzrə isə ilkin birləşmələr əsasında geniş bərk məhlul sahələri ( $\gamma_1$ - və  $\gamma_2$ -fazalar) əmələ gəlir. Qeyd edilən fazalar bir-biri ilə geniş ikifazaları ( $\alpha+\delta$ ,  $\gamma_1+\delta$  və  $\gamma_2+\delta$ ) və üçfazalı ( $\gamma_1+\gamma_2+\delta$ ) sahələr əmələ gətirirlər.

**550 K-də izotermik kəsik** (şək.). Temperaturun azalması ilə sistemin  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_2\text{GeS}_3-\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  tərkib sahəsində faza tarazlıqlarının xarakteri keyfiyyətcə dəyişmir, yalnız  $\gamma_1$  və  $\gamma_2$ -fazaların homogenlik sahələri cüzi daralır.





**Şəkl.**  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{SiS}_3-\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  sisteminin 550 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı.

$\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_2\text{S}$  tərkib sahəsində isə 750K-lə müqayisədə faza tarazlıqlarında keyfiyyət dəyişikliyi baş verir.  $\text{Cu}_2\text{S}$  və  $\text{Ag}_2\text{S}$  birləşmələrində polimorf çevrilmə baş verdiyindən  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$  kvazibinar sistemində yüksəktemperaturlu  $\alpha$ -fazanın homogenlik sahəsi 38-74 mol%  $\text{Ag}_2\text{S}$  intervalına qədər kiçilir və sistemdə  $\text{Cu}_2\text{S}$  və  $\text{Ag}_2\text{S}$  birləşmələrinin ortotemperaturlu modifikasiyaları əsasında geniş  $\alpha_1$  (0-27mol%  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) və  $\alpha_2$  (88-100mol%  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) bərk məhlul sahələri əmələ gəlir. Nəticədə 550K-də sistemdə  $\alpha+\delta$  ilə yanaşı  $\alpha_1+\delta$  və  $\alpha_2+\delta$  ikifazlı sahələri formalaşır. Bu faza sahələri bir-biri ilə  $\alpha_1+\alpha+\delta$  və  $\alpha_2+\alpha+\delta$  üçfazlı sahələri ilə sərhədlənirlər.

Tədqiq olunmuş sistemdə aşkar edilmiş yeni dəyişən tərkibli fazalar potensial ekoloji təhlükəsiz funksional materiallar kimi maraq kəsb edir.

*İş Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondunun qismən maliyyə dəstəyi ilə yerinə yetirilmişdir. Qrant № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.*

### Ədəbiyyat

17. Бабанлы М.Б., Юсиров Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993, 342 с.
18. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te, ed. by Gurinder Kaur Ahluwalia, Springer, 2016.
19. Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. т.1, изд.С.- Петерб.ун-та: 2000, 616 с
20. Li L., Liu Y., Dai J., Hong A., Zeng M., Yan Z. High thermoelectric performance of superionic argyrodite compound  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  // **J. Mater. Chem. C**, 2016, v.4, p.5806-5813
21. Аббасова В.А., Алвердиев И.Дж, Юсиров Ю.А., Бабанлы М.Б. Синтез и рентгенографическое исследование твердых растворов в системе  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016, № 12, часть 6, с. 1128-1131
22. Abbasova V.A., Alverdiyev I.J., L.F.Mashadiyeva, Y.A.Yusibov Babanly M.B. Phase relations in the  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  system and some properties of solid solutions // Azerbaijan Chemical Journal, 2017, №1, p.30-33
23. Abbasova V.A., Alverdiyev I.J., Rahimoglu E, Mirzoyeva R.J., Babanly M.B. Phase relations in the  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  system // Azerbaijan Chemical Journal, 2017, №2, s.25-29
24. Abbasova V.A., İ.C.Alverdiyev, Y.Ə.Yusibov, M.B.Babanly.  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  sistemində bərk məhlulların termodinamik xassələri / AMEA, Gəncə bölməsi, Xəbərlər məcmuəsi, 2017, №1 (67), s.46-52

25. Алвердиев И. Дж., Аббасова В. А., Юсубов Ю. А., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Термодинамическое исследование соединения  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  и твердых растворов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{GeS}_3$  методом электродвижущих сил твердым электролитом  $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$  // Электрохимия, 2018, т. 54, № 2, с. 224-230
26. Abbasova V.A.  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  sistemində bərkfaza tarazlıqları // AMEA, Gəncə bölməsi, Xəbərlər məcmuəsi, 2019, № 3(77), s. 77-84

## SOLIDPHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{SiS}_3-\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ COMPOSITION AREA OF THE Cu-Ag-Si-S SYSTEM

*Yusibov Y.A., Namazov J.S., Alverdiyev I.J., Hasanova Z.T., Babanlı M.B.*

[babanlymb@gamil.com](mailto:babanlymb@gamil.com)

In this work, solid-phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{SiS}_3-\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  composition area of the Cu-Ag-Si-S system were studied, and isothermal sections at 750 and 550 K of the phase diagram were constructed. The system found wide or continuous solid solution areas along the  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$  and  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3-\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  boundary systems as well as  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6-\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  inner section. The nature of the phase equilibria on the isothermal sections at 750 and 550 K was compared comparatively.

## MnTe– $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ SİSTEMİNİN $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -lə ZƏNGİN SAHƏSİNİN FAZA DİAQRAMININDƏ QIQLƏŞDİRİLMƏSİ

*Oruclu E.N.<sup>1</sup>, Əliyev Z.S.<sup>2,3</sup>, Əmiraslanov İ.R.<sup>3</sup>, Babanlı M.B.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>AMEA Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu

<sup>2</sup>Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

<sup>3</sup>AMEA Fizika İnstitutu

[elnur.oruclu@yahoo.com](mailto:elnur.oruclu@yahoo.com)

**Açar sözlər:**  $\text{MnTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sistemi, faza tarazlığı, tetradimitəbənzər, topoloji izolyator.

Differensial termiki analiz və rentgenfaza analizi üsulları ilə  $\text{MnTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sisteminin  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ilə zəngin sahəsi tədqiq olunmuş və müvafiq hissənin faza diaqramı yenidən qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, sistemdə ədəbiyyatda göstərilən  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  və  $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$  birləşmələrindən əlavə tetradimitəbənzər laylı quruluşlu  $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ ,  $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$  və  $\text{MnBi}_{12}\text{Te}_{19}$  birləşmələri də əmələ gəlir.

### Giriş

Topoloji izolyatorların (Tİ) kəşfindən sonra bu sahədə aparılan tədqiqatlar əsasən belə materiallarda maqnetizmin yaradılması ilə bağlıdır. Xüsusilə, eyni zamanda Tİ və maqnit xassəyə malik materiallar kvant anomal Holl effekti, topoloji aksion vəziyyəti, maqnetoelektrik effekt və s. kimi bir sıra yeni topoloji kvant hallarının müşahidə edilməsi üçün perspektivli tədqiqat obyektləri hesab olunur [1-3]. Məlum Tİ xassəli binar bismut və stibium xalkogenidlərini keçid metalları ilə aşqarılamaqla onlara maqnit xassələrin verilməsi çox aşağı temperaturlarda maqnetizmin yaranmasına səbəb olur ki, bu da praktiki tətbiq üçün əlverişsizdir [4,5]. Son tədqiqatlar onu göstərir ki,  $\text{MnTe}-\text{Sb}(\text{Bi})_2\text{Te}_3$  sistemlərində olan üçlü birləşmələr bu baxımdan olduqca əhəmiyyətlidir. Tetradimitəbənzər laylı quruluşa malik bu birləşmələrdə maqnetik manqan tellurid layları Tİ xassəli bismut və ya stibium tellurid layları ilə təkrarlanan quruluş əmələ gətirir. Bu sistemlərdə mövcud olan üçlü birləşmələrdə topoloji səth halı və maqnetizm arasındakı əlaqəni öyrənmək üçün son dövrlər bir çox tədqiqatlar aparılmışdır [6-8].

Ədəbiyyat məlumatlarının analizi göstərir ki, MnTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sisteminin faza diaqramının mövcud versiyalarında yalnız 3 birləşmə göstərilmişdir [9]. (MnTe)·(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>n</sub> homoloji sırasının digər nümayənlərinin mümkünlüyü haqda bir sıra işlərdə məlumat verilsə də [10,11], bu birləşmələr faza diaqramında öz əksini tapmamışdır.

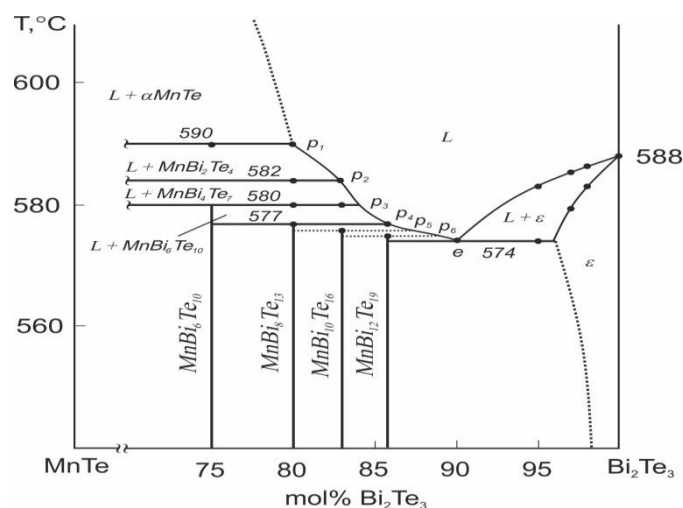
Tədqiq olunan işdə MnTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sisteminin Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ilə zəngin sahəsi tədqiq olunaraq sistemdə tetradimitəbənzər quruluşlu yeni üçlü birləşmələr aşkar edilmiş və onların ərimə xarakteri müəyyənləşdirilərək faza diaqramının müvafiq hissəsi yenidən qurulmuşdur. Qurulmuş faza diaqramı tədqiq olunan sistemdə potensial maqnit xassəli Tİ fazalarının monokristallarının yetişdirilməsi üçün tərkiblərin və uyğun temperatur intervalının seçilməsi baxımından əhəmiyyətlidir.

### Təcrübi hissə və nəticələrin müzakirəsi

Tədqiq olunan sistemin ilkin binar birləşmələri olan MnTe və Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> yüksək təmizlikli elementlərin birgə əridilməsi ilə vakuumlaşdırılmış kvarts ampullarda uyğun olaraq 1200 və 700°C-də sintez edilmişdir. Xüsusilə MnTe-un sintezi zamanı kvarsla manqanın reaksiya girməsi təhlükəsinə görə şüşə-qrafit tərkibli tigeldən istifadə olunmuşdur. Sintez olunmuş ilkin birləşmələrdən istifadə etməklə fərqli tərkiblərdə MnTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sisteminin xəlitələri hazırlanmış və 700°C sintez edilərək buzlu suda tablandırılmışdır. Nümunələri tarazlıq halına gətirmək üçün əlavə olaraq 1000 saat 550°C-də termiki emal olunmuşdur. Eyni zamanda mümkün yeni fazaları indentifikasiya etmək üçün bəzi tərkiblər istiqamətli kristallaşma yolu ilə də sintez edilmişdir.

Sintez olunmuş nümunələr differensial termiki analiz (DTA) və rentgen faza analizi (RFA) metodları ilə tədqiq olunmuşdur. Belə ki, DTA üçün LINSEIS HDSC PT1600 (10 °C·min<sup>-1</sup>) sistemi, RFA üçün isə Bruker D2 PHASER (CuK<sub>α1</sub> şüalanması ilə) cihazından istifadə olunmuşdur. Quruluş təyini və qəfəs parametrlərinin hesablanması üçün TOPAS 4.2 və EVA proqramları istifadə olunmuşdur.

Termiki emal olunmuş polikristallik nümunələrin ovuntu RFA nəticələri onu göstərir ki, nümunələr əsasən MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, MnBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, MnBi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> və Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> kimi fazaların qarışıqından ibarətdir. Bu fazalara aid olmayan və mövcud baza məlumatları ilə indekslənməyən difraksiya xətləri isə çox zəif intensivlikli olduğu üçün onları fərqləndirmək olduqca çətinidir.



Şəkil. MnTe–Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sisteminin faza diaqramından fraqment.

Lakin sistemin Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ilə zəngin sahəsində müxtəlif tərkiblərdə istiqamətli kristallaşma yolu ilə alınmış nümunələrinin analizi fərqli nəticəyə gəlməyə əsas verir. Belə ki, polikristallik nümunələrdə olduğu kimi bu nümunələr də qarışıq fazalı olsa da, mikroskop altında seçilmiş səthlərin RFA analizi mövcud MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, MnBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, MnBi<sub>6</sub>Te<sub>10</sub>

birləşmələrindən başqa sistemdə  $(\text{MnTe}) \cdot (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  homoloji sırasının daha yüksək nümayəndələrinin olduğunu göstərir. Nəzərə alsaq ki, laylı quruluşu bu fazalar müxtəlif sayda olmaqla 2 laylı MnTe və 5 laylı  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  paketlərinin  $c$  oxu boyunca təkrarlanmasından ibarətdir, yeni birləşmələrin  $c$  parametrləri  $a$  parametrlərindən fərqli olaraq bir-birindən nəzərə çarpacaq qədər fərqlənməlidir. Layların səthlərindən alınan difraksiya xətləri kristal qəfəsin yalnız 00l indeksli müstəvilərinə aid olduğundan bu rentgenoqramlar əsasında biz yeni fazaların  $c$  parametrlərini asanlıqla təyin edə bilirik. Şəkildə verilmiş faza diaqramı yeni fazaların seçilmiş monokristallik nümunələrinin DTA analizi əsasında qurulmuşdur. Peritektik kaskad əmələ gətirən bu fazaların ərimə temperaturları bir-birinə çox yaxın olduğundan termoqramlarda yaxın termiki effektləri fərqləndirmək mümkün deyil. Ona görə də diaqramda 574-577°C temperatur intervalı daxilində peritektika xətləri qırıq xətlərlə verilmişdir.

### Ədəbiyyat

1. Mogi M., Kawamura M., Yoshimi R. et. al., A magnetic heterostructure of topological insulators as a candidate for an axion insulator. *Nat. Mater.* 2017, 16, 516–521.
2. Šmejkal L., Mokrousov Y., Yan B., MacDonald A.H. Topological antiferromagneticspintronics. *Nat. Phys.* 2018, 14, 242–251.
3. Otrokov M.M., Menshchikova T.V., Vergniory M.G. et. al., Highly ordered wide bandgap materials for quantized anomalous Hall and magnetoelectric effects. *2D Mater.* 2017, 4, 025082.
4. Mogi M., Yoshimi R., Tsukazaki A., et al., Magnetic modulation doping in topological insulators toward higher-temperature quantum anomalous Hall effect. *Appl. Phys. Lett.* 2015, 107, 182401.
5. Bestwick A.J., Fox E.J., Kou X. et. al., Precise Quantization of the Anomalous Hall Effect near Zero Magnetic Field. *Phys. Rev. Lett.* 2015, 114, 187201.
6. Estyunin D.A., Klimovskikh I.I., Shikin A.M. et al., Signatures of temperature driven antiferromagnetic transition in the electronic structure of topological insulator  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . *APL Materials*. 2020, 8, 021105(1-7).
7. Shikin A.M., Estyunin D.A., Klimovskikh I.I., et al., Dirac gap modulation and surface magnetic interaction in axion antiferromagnetic topological insulator  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . *Scientific Reports*. 2020, 10, 13226.
8. Otrokov M.M., Klimovskikh I.I., Bentmann H., et al., Prediction and observation of the first antiferromagnetic topological insulator. *Nature*. 2019, 576, 416–422.
9. Aliev Z.S., Amiraslanov I.R., Nasonova D.I. et al., Novel ternary layered manganese bismuth tellurides of the MnTe- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  system: Synthesis and crystal structure. *J. Alloys Compd.*, 2019, 789, 443-450.
10. Klimovskikh I.I., Otrokov M.M., Estyunin D., et al., Tunable 3D/2D magnetism in the  $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$  topological insulators family. *npj Quantum Mater.* 2020, 5(1), 54.
11. Jahangirli Z.A., Alizade E.H., Aliev Z.S. et al., Electronic structure and dielectric function of Mn-Bi-Te layered compounds. *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2019, 37(6), 062910.

### REFINEMENT OF THE $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ RICH SIDE OF THE MnTe- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ SYSTEM

**Orujlu E.N., Aliev Z.S., Amiraslanov I.R., Babanly M.B.**

*The phase diagram of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  rich side of MnTe- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  system was re-investigated using differential thermal analysis and powder X-ray diffraction techniques. It was established that system contains new tetradymite-type layered compounds, namely  $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ ,  $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$  and  $\text{MnBi}_{12}\text{Te}_{19}$  along with already known  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  and  $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$  compounds.*

## **Bi<sub>2</sub> - Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> SISTEMİNİN LIKVIDUS SƏTHİ**

<sup>1</sup>Zeynalova G.S., <sup>2</sup>Ağazadə A.İ., <sup>3</sup>Mirzəyeva R.C., <sup>1</sup>Yusibov Y.Ə., <sup>2,3</sup>Babanlı M.B.

<sup>1</sup>Gəncə Dövlət Universiteti

<sup>2</sup>Kataliz və Qeyri-üzvi kimya institutu, AMEA

<sup>3</sup>Bakı Dövlət Universiteti

[gzeynalova1989@gmail.com](mailto:gzeynalova1989@gmail.com)

**Açar sözlər:** Bi-Se-Te sistemi, bismut selenidləri və telluridləri, bərk məhlullar, faza diaqramı, likvidus səthi, nonvariant tarazlıqlar.

**Keywords:** Bi-Se-Te system, bismuth selenides and tellurides, solid solutions, phase diagram, liquid surface, nonvariant equilibria.

İşdə Bi<sub>2</sub> - Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sistemində faza tarazlıqları öyrənilmiş və sistemin likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, likvidus 11 ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir. Sistemin kvazibinar kəsikləri yoxdur. Bi<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> - Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub>, BiSe - BiTe və Bi<sub>8</sub>Se<sub>9</sub> - Bi<sub>8</sub>Te<sub>9</sub> politermik kəsikləri kvazistabil olub, fasiləsiz bərk məhlul sıraları əmələ gətirirlər. Sistemdə bir sıra non- və monovariant tarazlıqlar aşkar edilmiş, onların tipləri və koordinatları təyin olunmuşdur.

### **Giriş**

Bismut selen və tellurla bir sıra birləşmələr əmələ gətirir. Bu birləşmələr tetradimitəbənzər laylı quruluşda kristallaşırlar, termoelektrik, optik [1-5] və topoloji izolyator materialları [6-10] kimi böyük maraq kəsb edirlər. Ədəbiyyat məlumatlarının analizi göstərmişdi ki, Bi-Se və Bi-Te sistemlərinin faza diaqramlarının məlum variantları bir-birilə uyğun gəlmir və həqiqi tarazlıq halını əks etdirmir [10].

Bunu nəzərə alaraq [11, 12] işlərində, müxtəlif üsullarla tarazlıq halına daha da yaxınlaşdırılmış nümunələrin fiziki-kimyəvi tədqiq nəticəsində hər iki sistemin faza diaqramı dəqiqləşdirilmiş və onlarda bir sıra (cəmi 14) aralıq birləşmənin əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir.

Təqdim olunan işdə Bi<sub>2</sub> - Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sisteminin likvidus səthinin tədqiqinin nəticələri verilir.

### **Təcrübi hissə**

Tədqiqatlar aparmaq üçün Almaniyanın Alfa Aesar firmasından alınmış yüksək təmizlik dərəcəli (99.999%) elementar komponentlərdən istifadə edilmişdir. Bismutun bir sıra selenid və telluridləri, həmçinin Bi<sub>2</sub> - Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sisteminin müxtəlif kəsiklər üzrə xəlitələri elementar komponentlərin vakuum şəraitində (10<sup>-2</sup>Pa) birgə əridilməsi, maye haldan soyuq suya atmaqla tavlandırması və uzun müddətli (1000-1200 s.) termiki emaldan keçirilməsi yolu ilə hazırlanmışdır. Xəlitələrin hazırlanma metodikası [11, 12] –də ətraflı verilir.

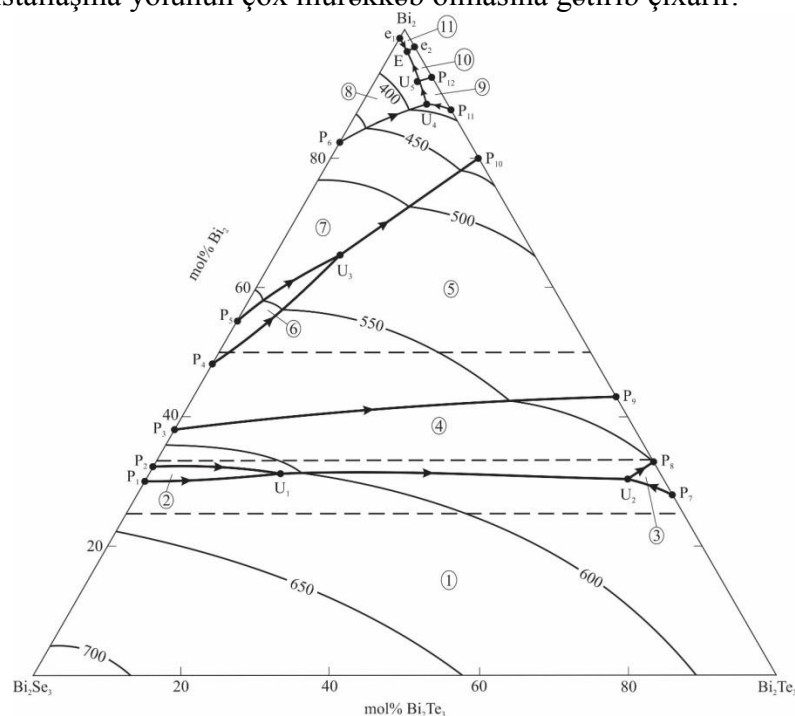
Termiki emaldan keçirilmiş nümunələr differensial termiki analiz (DTA) və rentgenfaza analizi(RFA) üsulları ilə tədqiq edilmişdir. DTA üçün NETZSCH 404 F1 Pegasus sistemi (10 K/dəq) qurğusu, RFA üçün Bruker D8 PHASER (CuKα şüalanma, 2θ = 5° -75° intervalında) difraktometri istifadə edilmişdir.

### **Nəticələr və onların müzakirəsi**

Bi<sub>2</sub> - Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sistemi üzrə aldığımız DTA nəticələrini, sərhəd Bi<sub>2</sub> - Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [11], Bi<sub>2</sub> - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [12] və Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [10] sistemlərinin T-x diaqramlarını və sistemin bərkfaza diaqramını nəzərə almaqla, emal edərək likvidus səthinin qatılıq üçbucağı üzərinə proyeksiyasını qurduq (şək.).

Şəkildən görüldüyü kimi, sistemin T-x-y faza diaqramı 11- ilkin krisallaşma sahəsindən ibarətdir. Sistemin xarakterik cəhəti ondan ibarətdir ki, bu sahələrdən 10-u müxtə-

lif binar birləşmələr əsasında bərk məhlullara aiddir. Həmin bərk məhlulların homogenlik sahələrinin çox geniş, hətta 3 kəsik üzrə fasiləsiz-zolaq şəklində olması temperaturdan asılı olaraq yalnız maye fazanın deyil, həm də kristallaşan bərk fazaların da tərkibinin kəskin dəyişməsinə və kristallaşma yolunun çox mürəkkəb olmasına gətirib çıxarır.



**Şəkil.**  $\text{Bi}_2 - \text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$  sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlk kristallaşma sahələri: 1- $\alpha$ ; 2- $\beta_1$ ; 3- $\beta_2$ ; 4- $\gamma$ ; 5- $\delta$ ; 6- $\eta_1$ ; 7- $\varepsilon$ ; 8- $\varphi_1$ ; 9- $\eta_2$ ; 10- $\varphi_2$ ; 11-Bi.

Cədvəl

$\text{Bi}_2 - \text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$  sistemində non- və monovariant tarazlıqlar

Şək.-də nöqtə və ya əyri	Tarazlıq	t, °C	Tərkib, mol %		
			$\text{Bi}_2$	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$
$U_1$	$L + \beta_1 \leftrightarrow \alpha + \gamma$	603	31	8	51
$U_2$	$L + \alpha \leftrightarrow \gamma + \beta_2$	557	31	5	64
$U_3$	$L + \eta_1 \leftrightarrow \delta + \varepsilon$	530	65	26	9
$U_4$	$L + \varepsilon \leftrightarrow \varphi_1 + \eta_2$	384	88	3	9
$U_5$	$L + \eta_2 \leftrightarrow \varphi_1 + \varphi_2$	325	92	1	97
E	$L \leftrightarrow \text{Bi} + \varphi_1 + \varphi_2$	262	97	0,5	2,5
$P_1U_1$	$L + \alpha \leftrightarrow \beta_1$	617-603			
$P_2U_1$	$L + \beta_1 \leftrightarrow \gamma$	608-603			
$U_1U_2$	$L + \alpha \leftrightarrow \gamma$	603-564			
$U_2P_7$	$L + \alpha \leftrightarrow \beta_2$	564-562			
$U_2P_8$	$L + \beta_2 \leftrightarrow \gamma$	564-550			
$P_3P_9$	$L + \gamma \leftrightarrow \delta$	593-541			
$P_4U_3$	$L + \delta \leftrightarrow \eta_1$	580-530			
$P_5U_3$	$L + \eta_1 \leftrightarrow \varepsilon$	556-530			
$U_3P_{10}$	$L + \delta \leftrightarrow \varepsilon$	530-435			
$P_6U_4$	$L + \varepsilon \leftrightarrow \varphi_1$	469-384			
$P_{11}U_4$	$L + \varepsilon \leftrightarrow \eta_2$	392-384			
$U_4U_5$	$L \leftrightarrow \varphi_1 + \eta_2$	384-325			
$P_{12}U_5$	$L + \eta_2 \leftrightarrow \varphi_2$	332-325			

$u_5E$	$L \leftrightarrow \varphi_1 + \varphi_2$	325-262			
$e_1E$	$L \leftrightarrow \varphi_1 + Bi$	267-262			
$e_2E$	$L \leftrightarrow \varphi_2 + Bi$	264-262			

Baxdığımız sistemin başqa bir xüsusiyyəti onun kvazibinar kəsiklərinin olmamasıdır. Politermik kəsiklərdən yalnız üçü ( $Bi_4Se_3 - Bi_4Te_3$ ,  $BiSe - BiTe$  və  $Bi_8Se_9 - Bi_8Te_9$ ) kvazistabildir. Onlar şəkildə qırıq xətlərlə verilir.

Likvidus səthləri bir-biri ilə bir sıra monovariant tarazlıq əyriləri ilə və nonvariant tarazlıq nöqtələri ilə sərhədlənirlər (şək.).

Sistemdə aşkar edilən bütün nonvariant və monovariant tarazlıqların tipləri, nonvariant nöqtələrin koordinatları və monovariant tarazlıq əyrilərinin temperatur intervalları cədvəldə verilir. Sərhəd binar  $Bi_2 - Bi_2Se_3$  və  $Bi_2 - Bi_2Te_3$  alt sistemləri üçün məlumatlar [11, 12] cədvələ daxil edilməmişdir.

Cədvəldən görünür ki, sistemdə sərhəd binar sistemlər nəzərə alınmadan 6 nonvariant tarazlıq nöqtəsi və monovariant tarazlıq əyrisi vardır.

Maraqlı cəhət odur ki, üç halda eyni yan sistemin qonşu peritektika nöqtələrindən ( $P_1$  və  $P_2$ ;  $P_4$  və  $P_5$ ;  $P_7$  və  $P_8$ ) əyrilər birləşərək nonvariant keçid tarazlıqlarının ( $U_1, U_2, U_3$  nöqtələri) yaranmasına səbəb olurlar. Bu keçid reaksiyaları (cədv.)  $\beta_1$ -;  $\eta_1$ - və  $\beta_2$ -bərk məhlul sahələrinin məhdud olmasını və müvafiq olaraq  $\alpha + \beta_1 + \gamma$ ,  $\delta + \epsilon + \eta_1$  və  $\alpha + \beta_2 + \gamma$  üçfazlı sahələrinin yaranmasını əks etdirirlər (şək.).

Qatılıq üçbucağının bismutla zəngin hissəsində  $U_4$  və  $U_5$  keçid, həmçinin E-dördfazlı evtektik tarazlıqlarının yaranması bismut subselenidləri əsasında  $\epsilon, \eta_1, \eta_2, \varphi_1, \varphi_2$  fazalarının və Bi-un iştirak etdiyi heterogen faza sahələrinin formalaşma ardıcılığını əks etdirir.

### Ədəbiyyat

- Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008, т.77, №1, с.3-21
- Adam A.M., Lilov E., Ibrahim E.M.M., Petkov P., Panina L.V, Darwish M.A. Correlation of structural and optical properties in as-prepared and annealed  $Bi_2Se_3$  thin films. *J Mater Process Tech.* 2019; 264: 76-83.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.09.005>
- Wang Q., Wu X., Wu L., Xiang Y., Broadband nonlinear optical response in  $Bi_2Se_3$ - $Bi_2Te_3$  heterostructure and its application in all-optical switching. *AIP Adv.* 2019; 9: 025022.
- Ian T. Witting, Thomas C. Chasapis, Francesco Ricci, Matthew Peters, Nicholas A. Heinz, Geoffroy Hautier, G. Jeffrey Snyder. The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride // *Adv. Electron. Materials*, 2019, 5(6), p. 1800904.
- Zhao L., He Y., Zhang H., Yi L., Wu J. Enhancing the thermoelectric property of  $Bi_2Te_3$  through a facile design of interfacial phonon scattering // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, Volume 768, p. 659-666.
- Flammini R., Colonna S., Hogan C., S. Mahatha, M. Papagno, A. Barla, P. Sheverdyayeva, P. Moras, Z. Aliev, M.B. Babanly, E.V. Chulkov, Carbone C., Ronci F. Evidence of  $\beta$ -antimonene at the Sb/ $Bi_2Se_3$  interface. *Nanotechnology*. 2018; 29: 065704.
- Hogan C., Holtgrewe K., Ronci F., Colonna S., Sanna S., Moras P., Sheverdyayeva P. M., Mahatha S., Papagno M., Aliev Z. S., Babanly M., Chulkov E. V., Carbone C., Flammini R. Temperature driven phase transition at the antimonene/ $Bi_2Se_3$  van der Waals heterostructure. *ACS Nano*. 2019; 13: 10481-9.
- Lamuta C., Campi D., Cupolillo A., Aliev Z., Babanly M., Chulkov E., Politano A., Pagnotta L. Mechanical properties of  $Bi_2Te_3$  topological insulator investigated by density functional theory and nanoindentation // *Scripta materialia*, 2016, v.121, pp. 50-55

17. Nazim T. Mamedov, E. H. Alizade, Z. A. Jahangirli, Z. S. Aliev, N. A. Abdulayev, S. N. Mammadov, I. R. Amiraslanov, Y. Shim, K. Wakita, S. S. Ragimov, A. I. Bayramov, M. B. Babanly, A. M. Shikin, E. V. Chulkov, Infrared spectroscopic ellipsometry and optical spectroscopy of plasmons in classic 3D Topological Insulators, *Journal of Vacuum Science and Technology B* (2019), **37**, 062602 (2019)
18. Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z. S. et al. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. // *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, v. 62, no.13, p. 1703–1729
19. Gasanova G. S., Agazade A. I., Babanly D. M., Tagiev D. B., Yusibov Yu. A., and Babanly M. B. Thermodynamic Properties of Bismuth Selenides // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021, v. 95, No. 5, pp. 920–925
20. Hasanova G.S., Aghazade A.I., Imamaliyeva S.Z., Yusibov Y.A., Babanly M.B. Refinement of the phase diagram of the Bi-Te system and the thermodynamic properties of lower bismuth tellurides // *JOM*, 2021,

### THE LIQUIDUS SURFACE OF THE Bi<sub>2</sub> - Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> SYSTEM

<sup>1</sup>Zeynalova G.S., <sup>2</sup>Aghazade A.İ., <sup>3</sup>Mirzoyeva R.C., <sup>1</sup>Yusibov Y.A., <sup>2,3</sup>Babanly M.B.

<sup>1</sup>Ganja State University

<sup>2</sup>Institute of Catalysis and inorganic chemistry, ANAS

<sup>3</sup>Baku State University

[gzeynalova1989@gmail.com](mailto:gzeynalova1989@gmail.com)

In this work, the phase equilibria in the Bi<sub>2</sub> - Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> system were studied and the projection of the liquid surface of the system was constructed. It was determined that the liquidus consists of 11 primary crystallization areas. The quasibinary sections were not found. The Bi<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> - Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub>, BiSe – BiTe and Bi<sub>8</sub>Se<sub>9</sub> – Bi<sub>8</sub>Te<sub>9</sub> polythermal sections are quasistable and form continuous solid solution series. A number of non- and monovariant equilibria were found in the system, and their types and coordinates were determined.

### ACADEMIC RESEARCH OF HEATING UNIT BASED ON CLIMATIC AND CHEMICAL FEATURES

*Rabat O.Zh.<sup>1</sup>, Hasanov S.L.<sup>2</sup>*

*L.Goncharov Kazakh Automobile Road Academy<sup>1</sup>, Almaty, Kazakhstan,  
Ganja Branch of Azerbaijan National Academy of Sciences<sup>2</sup>, Ganja, Azerbaijan  
E-mail: s.hasan.11@mail.ru*

#### *Summary*

**Key words:** *innovative research methods, solar collector, energy, heating unit, chemical and technologic research.*

**Açar sözlər:** *innovativ tədqiqat üsulları, günəş kollektoru, enerji, isitmə qurğusu, kimyəvi və texnoloji tədqiqat*

*By using theory and experimental results, as well as obtained design value of the heat carrier temperatures in the solar collector, the prediction calculations of admissible daily thermal performance of the unit in the conditions of the climatic zones of republic were conducted, depending on the month and the area of the solar collector. In this academic paper have been researched the innovative basis of study of solar water heating unit based on comparative chemical and technologic materials.*



## INTRODUCTION

Dependency of seasonal thermal performance on the solar collectors' area has also been calculated. Flat collector consists of metal absorbent in flat rectangular case. The glass cap at the upper surface and the insulation on the bottom and on each side decreases heat losses. Atmospheric air presents in the space between the metal absorbent and the transparent cap.

## MATERIALS AND METHODS

In order to install solar system of hot water supply let us calculate the area for solar collectors, which will be set at the roof of a building. Area of solar collectors  $F$ , m is defined for the "coldest" month (February) according to the following formula [3, 6]:

$$F = Q/q_i, \quad (1)$$

$$Q = 1.163 \cdot N \cdot m (55 - t_x), \quad (2)$$

$$q_i = q' \cdot \eta_k \cdot \eta_1 \cdot \eta_2, \quad (3)$$

Where— daily need of thermal energy,  $W \cdot h$ , for hot water supply;

$q_i$ — heat flow rate in  $i$ -month,  $W/m^2$ ;

$N$ — standard 55°C hot water consumption percept a daily, accepted according to the standards of design of internal water pipelines of buildings [3, 68].

For average standards of hot water it is recommended accepting minimum standard of 65 l for living houses/(per capita daily);

$m = 190$  – number of residents;

$t_x$ — water temperature °C, in cold water pipeline in summer period ( $t_x = 15^\circ C$ );

$q'$  – specific heat flow rate,  $W$ , falling on  $1m^2$  of inclined surface of solar collector [3, 97];

$\eta_k$ — performance of solar collector;

$\eta_1$ — coefficient considering the level of the atmosphere transparency, the value of which varies from 0.8 in industrial districts to 1 in resort areas;

$\eta_2$  – coefficient considering the losses of heat from solar collector to consumer, the size of which varies from 0.85 for large centralized systems of hot water supply to 0.98 for local hot-water heaters.

Based on correlation we define daily need of thermal energy

$$Q = 1.163 \cdot 65 \cdot 190(55 - 15) = 574522 \text{ W}\cdot\text{h/day.}$$

## APPLIED SIGNIFICANCE OF INVESTIGATION

According to the research let us calculate the area of solar collectors:

$$F = 574522/3722 = 152 \text{ m}^2$$

Amount of  $W_m$ , kW-hours, of the thermal energy enerated in solar water heater is calculated for each mont has follows:

$$W_m = 10^{-3} \cdot z \cdot q_i \cdot F \cdot \eta_0 \cdot \eta_3 \quad (5)$$

Where  $z$  – number of days in month;  $\eta_3$  – coefficient considering the losses, caused by non-stationary heat transfer at variable cloudiness ( $\eta_3 = 0,9$ ). The design values of the thermal energy amount are summarized.

In October, at solar intensity of about  $600 \text{ W}/m^2$  and environment temperature of about plus  $12 \text{ C}^\circ$ , the sought temperature of heat carrier during 8...10 min. went down to plus  $2 \text{ C}^\circ$ . Maximum gap between theoretical and experimental results was equal to  $2.1 \text{ C}^\circ$ , which evidences adequacy of the theoretical model.

In January, at solar intensity of about  $400 \text{ W}/m^2$  and environment temperature of about minus  $4 \text{ C}^\circ$ , the heat carrier temperature during 8...10 min. went down to minus  $7 \text{ C}^\circ$ . It has

been stated that here the adequacy of the theoretical and experimental regularity is observed, where maximum divergence was equal to  $2.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

In March, solar intensity  $e_m \approx 730\text{ W/m}^2$  started increasing absorbing capacity of the solar collector, that's why the heat carrier temperature regarding the environment, did not decrease, but increased from  $3.7$  to  $9.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . At the same time, the design value of the temperature amounted for  $11.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , so the divergence was equal to  $1.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

The analysis shows that the difference between the temperature of environment and heat carrier ( $\Delta t$ ) in the solar collector, as well as solar intensity do not almost influence the velocity of the unit starting operation. The main factor, defining the process dynamics is the value of specific capacity of the heat pump.

The regularity is of parabolic nature where minimum thermal performance is shown in the period of December – January.

In October and in March thermal performance is the highest, because the atmospheric air temperature increases together with solar intensity, while the corresponding increase in the heat carrier temperature in the adsorption tank also leads to fast growth of heat pump performance coefficient.

Thermal performance increases with the increase in the area of solar collectors due to the decrease in the depth of the cooled heat carrier and corresponding increase in the transformation coefficient HT ( $\varphi_i$ ). However, at the same time the exploitation costs proportionally increase. The optimal area may be set through comparative technical and economic calculations.

The calculation results of seasonal thermal performance structural characteristics, conducted for the conditions of the Almaty and Kostanay regions, are presented at Figure 1, where the diagrams show the content of the shares in percentage of: solar energy plus heat from the atmospheric air ( $Q_{se} + Q_{TAV}$ ) and the heat from the compressor operation ( $Q_{ht}$ ).

The analysis shows that the total share of the absorbed solar energy and heat from the atmospheric air in the structure of thermal performance during the entire heating season at the area of the absorbers equal to  $S_{AD} > 1\text{ m}^2$ , exceeds 50%, which evidences total energy effectiveness of the system.

The unfavorable months are December-January, when the share of the absorbed energy in the northern zone goes down to 52...54%, while in the south it goes down to 62...64%. The favorable month are October and March, when in the northern zone the share of the absorbed energy increases up to 82...86%, while in the south it increases up to 86...87%.

The authors have calculated and built the dependence of seasonal thermal performance on the area of solar collectors. The obtained regularities show that thermal performance grows up to  $4\text{ m}^2$ . Further increase in the area does not provide the expected results.

## CONCLUSION

In the northern climatic conditions average annual performance of well-designed solar water heating units is usually equal to about 35-40%.

Moderate climate is characterized with the absence of extreme temperatures and precipitation (rain and snow), and contrast summer and winter. Both in summer and in winter moderate weather may be very changeable. One day it may be rainy, and then sunny. These climatic zones are located in the range of  $40\text{-}60/70^{\circ}$  of northern latitudes.

In Madrid, Italy they conducted the performance calculation of  $50\text{ m}^2$  of solar system for use of hot water and hot water supply. In Cyprus the experiments with a 68 l hot water tank were conducted, using the data collected during 2 years. In Dublin, Ireland they compared year-round energetic and economic indicators of two solar water heating units with flat plates and evacuated trickle collectors working in the same weather conditions.

The results of seasonal thermal performance served the source data at technical and economical calculations of energy saving technology, where the solar unit is a component.

## REFERENCES

1. Ayompe L.M., Duffy A., McCormack S.J., Conlon M. (2011) Validated TRNSYS model for forced circulation solar water heating systems with flat plate and heat pipe evacuated tube collectors. *Applied Thermal Engineering*, 31(8-9), p. 1536-1542.
2. Building Research Establishment (2009). Clear line Solar Thermal Test Report – Average Household Simulation. Viridian Solar, Client report No. 251175.
3. Duffie J.A., Beckman W.A. (2006) *Solar engineering of thermal processes*. New York: Wiley.
4. Guerrero-Rodríguez N.F., Rey-Boué A.B., Reyes-Archundia E. (2017) Overview and comparative study of two-control strategies used in 3-phase grid-connected inverters for renewable systems. *Renewable Energy Focus*, 19(20), 75-89.
5. Hojam A.U., Häsänov E.L. (2015) Erbe der aserbajdschanischen gelehrten und dichter Mirsä Schäfy Waseh als historisch-ethnographische und literarische quelle. *Nizami Study*. № 5, p. 38-44.
6. Hasanov E.L. (2014) Approccio innovativo per lo studio scientifico delle tradizioni artigianali grandi Ganja seconda metà del XIX-inizi XX secolo. *Recensione Science Italiano*, 4(13), p. 642-645.
7. Hasanov E.L. (2017) About research of features of legal culture on the basis of historical-literary heritage. *Information (Japan)*, 20(4), pp. 2289-2296.
8. Hasanov E.L. (2016) Innovative basis of research of technologic features of some craftsmanship traditions of Ganja (On the sample of carpets of XIX century). *International Journal of Environmental and Science Education*, 11(14), p. 6704-6714.
9. Hasanov S.L., Hasanov E.L. (2018) Innovative Basis of Research of Energy-Efficient Potential and Effectiveness of Renewable Energy Sources // *Науковізакписки СумДПУ імені А. С. Макарєнка. Географічні науки: збірник наукових праць / Міністерство освіти і науки України, Сумський державний педагогічний університет імені А. С. Макарєнка; Українське географічне товариство, Сумський відділ; Суми, 2018. Вип. 9, с. 3-10.*
10. Häsänov E.L. (2012) Die Gändschänischen teppiche von XIX – XX Jahrhundert als geschichtliche – ethnographische quelle. *European Science and Technology (Die Europäische Wissenschaft und die Technologien): 2nd International scientific conference. Bildungszentrum Rdk e. V. Wiesbaden*, p. 26–27.
11. Keshuov S., Omarov R., Tokmoldayev A., Kunelbayev M., Amirseit S. (2017) Hybrid system for using renewable sources of energy for local consumers in agriculture. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 12(5), p. 1296-1306.
12. Natalia N. Koroteeva, Elnur L. Hasanov, Vladimir A. Mushrub, Elena N. Klochko, Vladimir V. Bakharev, Rustem A. Shichiyakh. The conditions of economic efficiency and competitiveness of tourism enterprises. *International Journal of Economics and Financial Issues*, vol. 6, № 8S, p. 71-77.
13. Najmi A., Keramati A. (2016) Energy consumption in the residential sector: A study on critical factors. *International Journal of Sustainable Energy*, 35(7), p. 645-663.
14. Omarov R., Keshuov S., Omar D., Baibolov A., Tokmoldayev A., Kunelbayev M. (2017) Calculation of Heat Output of the Combined System with a Solar Collectors and Heat Pump. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 12(6), p. 1590-1598.
15. Устойчивое экономическое развития в условиях глобализации и экономики знаний: концептуальные основы теории и практики управления (2007) Под ред. В.В. Попкова. М.: Экономика, 295 с.
16. Sever R., Taşdemiroglu E. (1986). Monthly and yearly average maps of total and direct solar radiation in Turkey. *Solar Energy*. Vol. 37, number 3. p. 205-213.

17. Teleuyev G.B., Akulich O.V., Kadyrov M.A., Ponomarev A.A., Hasanov E.L. (2017) Problems of Legal Regulation for Use and Development of Renewable Energy Sources in the Republic of Kazakhstan. International Journal of Energy Economics and Policy, vol.7, № 5, pp. 296-301.
18. The German Solar Energy Society. (2007). Planning and installing solar thermal systems: A guide for installers, architects and engineers. UK: James and James.

## **KİMYƏVİ VƏ İQLİM GÖSTƏRİCİLƏRİ ƏSASINDA İSİTMƏ QURĞUSUNUN ELMİ ƏSASLARLA TƏDQIQI**

### *Xülasə*

Nəzəri və təcrübə nəticələrindən, eləcə də günəş kollektoru qurğusunun istilik daşıyıcısı temperaturunun göstəricilərindən istifadə etməklə, müvafiq yerli iqlim zonaları şəraitində gündəlik istilik göstəricilərinin aydan asılı olaraq proqnoz hesablamaları aparılmışdır. Elmi əsərdə günəş suyu isitmə qurğusunun müqayisəli kimyəvi və texniki materiallara əsaslanaraq tətbiqinin əsasları araşdırılmışdır.

## **SULARDA RADON İZOTOPLARININ ÖLÇÜLMƏSİ**

*Əhmədova V.M. Abdullayeva M.Y.*

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Azərbaycan Respublikası, Bakı*

**Açar sözlər:** Suda radon, radon ölçmə cihazları, aktiv - passiv ölçmə, nüvə iz dedektorları.

**Keywords:** Radon in water, radon measuring devices, active-passive measurements, nuclear trace detectors.

**Xülasə:** Məqalədə sulara olan radon izotopları haqqında və onların müxtəlif cihazların köməyi ilə ölçülməsi araşdırılmışdır.

**Резюме:** В статье исследуются изотопы радона в воде и их измерение с помощью различных устройств.

**Abstract:** The article examines radon isotopes in water and their measurement with the help of various devices.

Səth suları və yeraltı suları müxtəlif miqdarda radium ehtiva edən torpaqlar və süxurlar ilə sıx təmasda olduğundan içməli və faydalı sulara radonun izotoplarının olması təəccüblü deyil.  $^{222}\text{Rn}$  yeraltı sulara çox yavaş hərəkət edir və atmosfərə çıxışı məhduddur. Konsentrasiyası 2-40 Bk/m<sup>3</sup> arasında dəyişir. Yeraltı sulara  $^{226}\text{Ra}$  konsentrasiyası  $^{222}\text{Rn}$ -dən azdır. Bu iki radionuklid qaya və torpağın alt təbəqələrində radioaktiv tarazlığa daha yaxındır [1, səh. 209].

Yer qabığında radioaktiv təbəqələrlə təmasda olan yeraltı sular yerüstü sulara nisbətən daha çox radioaktivdir. Dəniz sularında radionuklidlərin konsentrasiyası çox aşağıdır. Yəni okean və ya dəniz səthindən yayılan qamma radiasiya dərəcələri əhəmiyyətsizdir. Suda radon konsentrasiyası dəyəri Bk/m<sup>3</sup> vahidində verilir. Ümumdünya Səhiyyə Təşkilatı (ÜST) tərəfindən ildə sudan götürülə bilən doza həddi 0,1 mZv/il olaraq təyin edilir [2].

Birləşmiş Millətlər Təşkilatının Atom Radiasiyasının Təsirləri üzrə BMT-nin Elmi Komitəsi, yerüstü sular üçün tipik  $^{222}\text{Rn}$  konsentrasiyasının 40 Bk/m<sup>3</sup> -dən az olduğunu və yeraltı sular üçün tipik  $^{222}\text{Rn}$  konsentrasiyasının 4 ilə 40 kBk / m<sup>3</sup> arasında olduğunu bildirir [3].

Radon ölçməsində istifadə olunan sistemlərin əksəriyyəti alfa hissəciklərinin ölçülərinə əsaslanır. Ölçmələr müəyyən bir sahə və ya tikililər üçün aparılır. Tək ölçmə, davamlı ölçmə və inteqrasiya olunmuş ölçü metodlarından istifadə edilə bilər.

Radonu ölçmək üçün aktiv (elektrik enerjisi tələb edən) və passiv (enerjisinə ehtiyac duymayan) olmaqla iki əsas ölçü metodu mövcuddur. Aktiv ölçü metodu elektron sistemlər, nasoslar, enerji təchizatı kimi cihazlara ehtiyac duyur. Aktiv sistemdə ion otaqlarından və spektroskopik ölçmə cihazları istifadə olunur.

Passiv ölçmə metodunda termoluminesans sensörler, alfa-iz detektorları, selüloz nitrat, allil diglikol karbonat və ya polikarbonat material, aktivləşdirilmiş kömür detektorları və elektret ion otaqları istifadə olunur.

Radonun havada, torpaqda, suda və inşaat materiallarında ölçülməsi üçün laboratoriyada Radosys cihazı ilə, Alphaguard cihazı ilə yerində aktiv ölçmə aparıla bilər [4].

### **Cədvəl 1.**

Radon qaz ölçmə cihazları və onların xüsusiyyətləri.

<b>Dedektor növü</b>	<b>Passiv/Aktivdir</b>	<b>Ölçmə qeyri-müəyyənliyi %</b>	<b>Seçmə vaxtı</b>	<b>Dəyəri</b>
Alfa iz detektoru	Passiv	10-25	1 - 12 ay	Aşağı
Aktivləşdirilmiş kömür detektoru	Passiv	10-30	2 - 7 gün	Aşağı
Elektret ion kamerası	Passiv	8-15	5 gün – 1 il	Orta
Elektron inteqrasiya edilmiş cihazlar	Aktiv	~25	2 gün – 1 il	Orta
Davamlı radon monitorlar	Aktiv	~1	1 saat – 1 il	Yüksək

Radon tərəfindən yayılan alfa hissəciklərinin aşkarlanmasında istifadə olunan alətlər və üsullar aşağıda verilmişdir:

1. Gümüş aktivləşdirilmiş sink-sulfat fosfor kimi alfa sintilasiya detektorları.
2. Alfa iz detektorları və qatı hal materiallarında alfa hissəcik izlərini qeyd edən nüvə iz detektorları.
3. Ya səth bariyeri, ya da diffuz kəşimə detektoru, silikon diodlu alfa sintilyasiya spektrometrləri.

Nüvə İz Dedektorları ilə radon konsentrasiyası ölçmələri müxtəlif plastik materiallardan hazırlanmış filmlərdən istifadə etməklə aparılır. Bu metod, plastik lövhələrə dəyən alfa hissəciklərinin görünməz bir iz buraxması və bu izin kimyəvi izlərin qırılması ilə böyüdülməsi və mikroskop altında sayılması prinsipinə əsaslanır. Sellüloz asetat, polikarbonat və alil diglikol karbonat kimi plastik materiallardan hazırlanmış nüvə iz detektorlarından geniş istifadə olunur.

Radosys sistemi, CR-39 passiv radon detektorlarında radonun radioaktiv çürüməsi zamanı çıxan alfa hissəciklərinin buraxdığı izləri görünməyə və bu izləri mikroskopla saymağa əsaslanır [5, səh. 21-22].

### **NƏTİCƏ**

Radon tək insanlara yox, təbiətdəki digər canlılara da neqativ təsirləri vardır. Bunun qarşısını almaq üçün radonun ətraf mühitdə olacağı suda miqdarının təyin olunması çox vacib məsələdir.

### **ƏDƏBİYYAT**

1. Air quality guidelines - WHO Regional Publications European Series No 91.
2. <https://www.isgnedir.com/radon-gazinin-tehlikeleri/>

3. UNSCEAR -Birləşmiş Millətlər Təşkilatının Atom Radiyasının Təsirlərinə dair Elmi Komitəsi, 1982).
4. [https://utahradondefense.com/our-services/radon-testing/?gclid=Cj0KCOjw6-SDBhCMARIsAGbI7Uh4GN2vRrd2qwdHHBR\\_dy0MTbYaFzGWUFsHUjXQ-AdQap5AzVc5Mi0aAqQ8EALw\\_wcB](https://utahradondefense.com/our-services/radon-testing/?gclid=Cj0KCOjw6-SDBhCMARIsAGbI7Uh4GN2vRrd2qwdHHBR_dy0MTbYaFzGWUFsHUjXQ-AdQap5AzVc5Mi0aAqQ8EALw_wcB)
5. WHO - Handbook on indoor radon a public health perspective 2009.

### **The role of Crystal Engineering in designing functional materials (perspective for Pharmaceutical cocrystals)**

*Aleksandar Cvetkovski<sup>1</sup>, Elena Drakalska<sup>1</sup>, Sotirija Duvlis<sup>1,2</sup>, Bistra Angelovska<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Department of Pharmacy, Faculty of Medical Sciences, Goce Delcev University, No.10- A P.O. Box 201, Stip 2000, N. Macedonia, <sup>2</sup>National Institute of Public Health, Skopje 1000, N.Macedonia

Corresponding author: Aleksandar Cvetkovski,

\* *email:* [aleksandar.cvetkovski@ugd.edu.mk](mailto:aleksandar.cvetkovski@ugd.edu.mk)

#### **Abstract**

**Keywords:** Crystal engineering, molecular recognition, pharmaceutical multicomponent solids

Crystal engineering covers the most recent advances in process-dependent properties of functional materials, concerning not only correlations between crystal growth process and characterization, but also growth process design strategy for their enhanced functional and smart properties to be applied in various types of functional materials exhibiting interesting optical, electronic, magnetic, catalytic and mechanical properties that offer a wide range of their application in energy, healthcare, electronics, engineering and catalysis. In the past decade, pharmaceutical cocrystals have demonstrated significant promise in their ability to modify the physicochemical and pharmacokinetic properties of drug substances, such as the solubility and dissolution rate, bioavailability, particle morphology and size, tableting and compaction, melting point, physical form, biochemical and hydration stability, and permeability. Manipulating on the noncovalent interactions, established in controlled conduction of processing the solid phases, it is possible to alter the packing motifs that consequently lead to macroscopic solid phases with modulated properties comparing to native substance.

#### **Introduction**

**What is the perspective of comprehensive scope of Crystal engineering beyond Crystallography as a conventional tool for structure determination?**

The breakthrough in feasible reactions in organic and organometallic syntheses yield in diversity of detected molecular structures for which not always the selected conditions that determine the kinetics of their precipitation would lead to equilibrated state of the thermodynamically stable solid phase formation, even not serendipity formed solids are with expected composition. In spite of the contribution of condensed matter physics in elucidating the correlation between molecular structure and competing magnetic moments, charges, orbitals which affect physicochemical properties and special performance of solids, the impact of the thermodynamic and kinetic solubility, that inconsistency control the process of crystallization of any solid substance into the isolated desirable solid phase, to the entire profile of the solid phase accounts structural factors relating to packing modes of the constituents (atoms, ions, neutral molecules or any of combinations). Hence, the role of crystallography has been extended not only as a tool for crystal structure determination, but

also revealing the supramolecular structures paves the new concept of crystal engineering. This retrosynthetic (bottom-up) approach for designing crystals from the resolved structures of molecules (building blocks) which under the specific conditions of crystallization form network of assembled crystal structures [1] proves the previously Feymann's anticipation of correlation of the material properties with particles arrangements, that aligned to Schmidt's claim for how molecular arrangement influences the solid state reactivity, and outlined Jean-Marie Lehn's concept of "chemistry beyond molecules", awarded with Nobel Prize for Chemistry in 1987. All these achievements, beside the disputed the Maddox's skeptical incentive for not being possible to predict crystal structure based on chemical composition, rely on to much more earlier accomplished Kitaigorodsky principle of close-packing packing based on molecular shape and size that leads to most stable structure due to which he should be consider as founder to contemporary approach to Crystal Engineering [2].

Depending on the molecular size, both small sized molecules separately from or together with their ionized counterparts and large molecular sized macromolecules crystallize into single component and single phase (e.g. crystalline anhydrous polymorphs, amorphous solids), stoichiometrically co-crystallized into multicomponent solid phases (either crystalline or amorphous hydrates/solvates, anhydrated or solvated salts, anhydrated or solvated cocrystals that appear as neutral, ionic or zwitterionic cocrystals, all that may exert polymorphism, as well inclusion complexes) or non-stoichiometrical mixture (solid dispersion, solid solution and molecular adducts) [3]

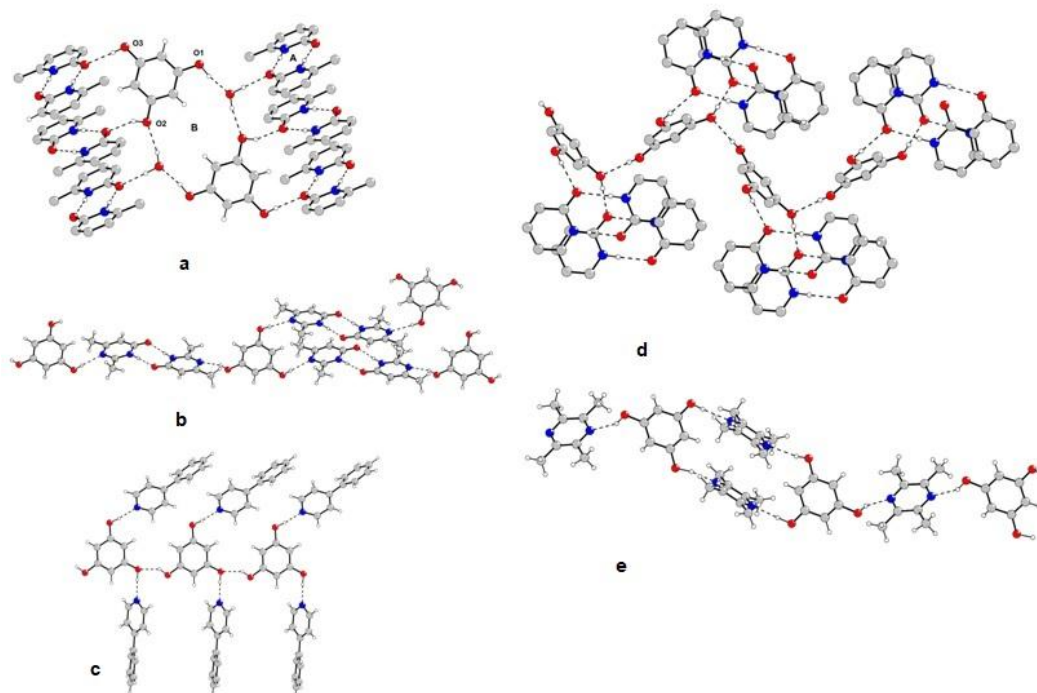
### **The role of intermolecular interaction in structural motifs for molecular recognition and formation supramolecular structures in Pharmaceutical Cocrystals**

In the process of crystallization of organic solids the molecules or ions are assembled in crystal lattice through robust patterns of intermolecular interactions known as "synthons" that is kinetically defined structural units which by repeating regularly and extend spatially result in the growth of the crystalline phase. [4] Hence, synthons, depending on the nature of the interactions between functional groups and their allocation in the molecules or ions, convey the essential feature of the molecular structure to crystal structure, thus playing role in approximation of the whole supramolecular crystal structure.

Exploiting supramolecular synthons is a practical concept with aim to perceive and understand the design of PCCs. Properties of intermolecular interactions are appreciated in specific molecular recognition as an outcome of which specific synthons are formed. Process of molecular recognition is facilitated by balance of chemical and geometrical recognitions and it is hard to foresee which one might dominate in unknown crystal structure. The concept of synthon is a qualitative and probabilistic descriptor that relies rather more on chemical nature of involved molecules than on topological or geometrical parameters. In the process of deriving a molecular structure based on crystallographic parameters, the strength of H-bonds in the structure of crystal impacts the topology and chemical nature of the synthons [5].

Whether the crystals will crystallize in single- or multicomponent crystals is enhanced, not only by the nature of the molecular constituents, but rather on the hierarchy fashion of the hydrogen bonds formation between potentially complementary functional groups. [6]

A detailed analysis of the hydrogen-bonding intermolecular interactions and packing modes in pharmaceutical co-crystals containing the API ploroglucinol depicted on Fig 1 indicate that the phenolic OH groups of the phloroglucinol molecule, which have an acidic character, readily interact with basic groups, in particular aromatic nitrogens from heterocycle compounds. [7]



**Fig 1.** Motifs of H-bonding interactions between phloroglucinol and N-heterocycles [7]

Moreover, these groups, which in principle can act both as a hydrogen-bonding donor or acceptor, preferentially form O—H···N interactions whose strength can be reasonably predicted on the base of the pKa equalization principle. The packing modes of the phloroglucinol-co-crystals can be rationalized on the basis of the chemical characteristics of the co-former molecules, such as their size, shape and number of functional groups. Furthermore, it has been shown that robust supramolecular synthons, such as amide···amide hydrogen-bonded dimers, can be considered just like unique molecules as far as the description of the crystalline architecture is concerned.

#### **Conclusion and further perspective for crystal engineering of Pharmaceutical cocrystals**

Though the designing the successful cocrystal screening experiments is supported by strategies for selecting favourable cofomers, the derived models, based on supplementary synthon strategy [8], the criteria for shape and polarity descriptors [9], lattice energy [10,11] and statistical analyses for knowledge-based prediction based on prevalence of occurring hydrogen bonds in relevant conformer structures in CSD [12, 13], so far lack accurate crystal structure prediction (CSP). Recently, machine learning algorithm based on the molecular descriptors were tested for guiding the selection of cofomers for a particular API in process of developing cocrystallization screening experiments. [14]

Any possible H/F atom exchange in molecular structure that imply to significantly and unpredictably altered crystal packing, and additional changes in hydrogen-bonding groups impact the range of directional bond length within the packing motifs that consequently modulate the topology of supramolecular solid-state structures that exert tuned physicochemical properties and bulk performance. In order to meet this purpose, the development of guidelines that as practical and reliable tool such that the synthetic blueprints that organic synthetic chemists developed throughout the last century will be advantage for solid state chemist dealing with functional materials.[15]

#### **Literature**

- [1] Braga, D., Grepioni, F. (2005) *Chem. Commun.*, 3635–3645
- [2] Kitaigorodsky A. I., *Organicheskaya kristallogimiya*, Ed.Akademii Nauk SSSR-a, Moskva 1955, pp. 139–236.



- [3] Atipamula, S *et al.* (2012) *Crys. Growth. Des.*,12, 2147–2152.  
 [4] Desiraju, G. R., *Angew. 1995 Chem. Int. Ed.*, 34, 2311–2327  
 [5] Gilli, P. and Gilli, G., (2010) *J. Mol. Struct.*927: 2-10  
 [6] Kavuru, P *et al.*, (2010) *Cryst. Growth Des.*, 10 (8), pp 3568–3584  
 [7] Cvetkovski, A, Bertolasi, V, Ferretti, V (2016) *Acta Cryst.* B72 (2016) 326-334  
 [8] Corpinot, M. K. *et al.*, (2016) *CrystEngComm*18 5434-5439.  
 [9] Saha, S. G.R. Desiraju, (2018) *J. Am. Chem. Soc*140 6361-6373.  
 [10] L. Fábrián, (2009) *Cryst. Growth Des.*91436-1443  
 [11] Issa, N. *et al.*, (2009) *Cryst. Growth Des.* 9 442–453  
 [12] Delori, A. *et al.*, (2013) *CrystEngComm*, 15 2916–2928. Mohammad, M. A. A. Alhalaweh,  
 [13] Devogelaer, J. J *et al.*, (2019) *Acta Cryst.* B75 371–383.  
 [14] Wicker, J.G.P. *et al.*, (2017) *CrystEngComm* 19, 5336-5340  
 [15] Corpinot, M.K, Bučar, D-K., (2019) *Crystal Growth & Design*19 (2), 1426-1453

## İçməli mineral suların radiasiya təhlükəsizliyinin qiymətləndirilməsi və qablaşdırılması

Baxşəliyeva A.A., Abdullayeva M.Y.

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı

**Açar sözlər:** mineral su, radiasiyalı su, radioaktiv elementlər, radiotoksikologiya, radon qazı.

**Keywords:** mineral water, radiant water, radioactive elements, radiotoxicology, radon gas.

**Xülasə:** Təqdim olunan tezisdə Azərbaycan Respublikasının ərazisində yerləşən içməli mineral sularda radiasiya təhlükəsizliyi və suların qablaşdırılması araşdırılmışdır.

**Abstract:** The article examines radiation safety and water packaging in drinking mineral waters located in the territory of the Republic of Azerbaijan.

Suyun canlı aləmdə əhəmiyyəti danılmazdır. Həyat susuz mümkün deyil. Bütün canlılar, o cümlədən, insanlar, heyvanlar və bitkilər su olmadan yaşaya bilməzlər. Çünki bioloji inkişaf hər mərhələdə su ilə sıx təmasdadır [1].

Respublika ərazisində 1000-dən çox mineral su bulağı vardır. Bir qayda olaraq, bu bulaqların çoxu respublikamızın dağlıq rayonlarında yayılmışdır. Düzən rayonlarda təbii su bulaqlarına az rast gəlmək olar. Buna baxmayaraq buruq qazma yolu ilə mineral sular çıxarılır.

Geoloji və geokimyəvi şəraitin xüsusiyyəti ilə əlaqədar olaraq bəzi ərazilərin yeraltı sularında radioaktiv elementlər olur. Sularda ən çox yayıla bilən radioaktiv mənşəli elementlərdən radon qazını göstərmək olar. Məlum olduğu kimi, radon qazının sularda olması müalicəvi xüsusiyyətini yüksəldir. Təbiətdə radonlu sulara nadir hallarda rast gəlinir. Azərbaycan şəraitində isə bu cəhətdən Kəlbəcər və Laçın rayonları diqqəti cəlb edir. Bağırsağ (Kəlbəcər rayonu) adlanan mineral sular radonlu mineral suların ən parlaq növüdür. Bundan başqa, Darıdağ və Qahab (Naxçıvan MR) sularında da az miqdarda radon qazının olması bəllidir. Təbiətdə radioaktiv suların əmələ gəlməsi onların çox yavaş süzülməsi ilə əlaqədardır. Sular çətinliklə süzülərsə, onlarda radioaktiv və radon qazının toplanması üçün şərait yaranır.

Minerallaşmaya malik sularda sulfatın miqdarı 20, bəzi hallarda 30 mq-ekv/l-ə qədər, xloridlərin miqdarı - 30-40 mq-ekv/l, ayrı-ayrı yerlərdə 54 mq-ekv/l təşkil edir. Mineral sular -Yer qabığının müxtəlif dərinliklərində müvafiq geoloji şərtlərlə təbii əmələ gələn və yerin səthinə bəzən öz-özünə, bəzən də texniki metodlarla çıxarılan isti və ya soyuq yeraltı sulardır. Təbii strukturunda karbon qazı və radioaktiv elementlər olan mineral suda ən azı 1000 mq/l

həll olunmuş minerallar və elementlər mövcuddur. Ümumi minerallaşmanın artması ilə suların kimyəvi tərkibində N, F, As və Mo kimi mikroelementlərin miqdarı da artır. Respublikanın şirin və az minerallaşmış yeraltı sularında Mn, Fe, Cu, Mo, U, Ra-226 və Sr-90-nın miqdarı Dövlət standartlarının tələbatlarına uyğundur, Be, nitrat, F, Zn, Mo, Sr, S-n miqdarı isə qeyri-uyğundur. Tərkibində radiaktiv maddələr olan su - radiasiyalı su adlanır. Təbii mineral sularda radiasiya fonu süni şəkildə radiaktiv maddələrlə çirkləndirilmiş su mənbələrindən xeyli aşağıdır [2].

Qablaşdırılan içməli su (QIS) – müəyyən həcmli qablara doldurulmuş içməli su olub, əhaliyə ticarət şəbəkəsi və ya fəvqəladə vəziyyətdə xüsusi həyat təminatı xidmətləri vasitəsilə çatdırılır. Qeyd etmək lazımdır ki, qablaşdırılan içməli suyun keyfiyyətinə olan tələbat adı içməli suyun keyfiyyətinə olan tələbatdan fərqlənmir. Normativ sənədlərə görə, içməli su epidemioloji və radiasiya cəhətdən təhlükəsiz, kimyəvi tərkibinə görə zərərsiz, orqanoleptik keyfiyyətinə görə isə qənaətbəxş olmalıdır. Bu zaman keyfiyyətə mütləq nəzarət 3 mikrobioloji, 7 ümumiləşdirilmiş, 25 qeyri-üzvi və üzvi sanitariya-gigiyenik və orqanoleptik, 2 radioloji göstəricilər üzrə aparılır.

Radiasiya təhlükəsizliyini xarakterizə etmək üçün alfa və betta radiasiya göstəricilərindən istifadə olunur. Radiasiya fonu - kosmik şüalanmanın sudakı, torpaqdakı, hava və ətraf mühitin digər obyektlərindəki radioaktiv izotoplann miqdarının insan və digər orqanizmlər üçün zərər verməyən ionlaşmış radiasiyanın təbii dərəcəsini xarakterizə edir. Radiotoksikologiya - toksikologiyanın radioaktiv maddələrin orqanizmin daxilinə düşdükdə şüalanma zədəsinin öyrənmə bölməsidir [3].

#### Nəticə

Radioaktivlik səviyyəsinin suda artması canlı kütlənin radiasiya və ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə deqradasiyasına səbəb olur. İçməli mineral suların tərkibindəki radioaktiv maddələrin, radionuklidlərin, ağır metalların miqdarının müəyyən edilərək onların radiotoksikoloji təsirlərinin araşdırılması mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Management of Radioactivity in Drinking-water, Geneva, Who(2018), p. 5-9.
2. Babayev H.B. "Ekologiya və müasir hidrosfer", Çarşıoğlu-2007 səh. 80-90.
3. V.Rəhimov, T.İsgəndərova, "Radiasiya Ekologiyası", Bakı, 2012, 447s. səh. 15-20.

### İŞGALDAN AZAD OLUNMUŞ ƏRAZİLƏRDƏ YERLƏŞƏN ÇİRLƏNMİŞ SU HÖVZLƏRİNİN AĞIR METALLARDAN SORBSİON ÜSULLA TƏMİZLƏNMƏSİ

*Abdullayeva K.S., İsmayılova R.Ə., Qasımov F.*

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Azərbaycan, AZ1010, Bakı, Azadlıq pr. 20.  
e-mail: [abdullayeva-1974@inbox.ru](mailto:abdullayeva-1974@inbox.ru)*

**Açar sözlər:** *təbii ehtiyatlar, mis-molibden yataqları, çirklənmə, sorbsiya, xelatəmələgəlmə, sorbent*

**Ключевые слова:** *природные ресурсы, медно-молибденовые месторождения, загрязнение, сорбция, хелатирование, сорбент.*

**Key words:** *natural resources, copper-molybdenum deposits, pollution, sorption, chelation, sorbent.*

İşğaldan azad olunmuş ərazilərin hazırki ekoloji durumu çox böyük çətinliklərlə üzləşmişdir. Bu ərazilərə 1990-cı ildə nəzarət edən Ermənistan oradakı ekoloji vəziyyəti hər zaman qəsdən gizlədirdi və ona görə həmin vəziyyət haqqında yalnız ümumi fikirlər söyləmək mümkün idi. Məlumdur ki, ərazinin təbii elementləri bir-biri ilə qarşılıqlı əlaqədə

olurlar və onun bir elementində baş verən dəyişiklik zəncirvari şəkildə digərlərinə ötürülürdü. Monitorinqlər aparılarkən aydın olmuşdur ki, başlanğıcını Türkiyədən götürən Araz və Kür çayları əsasən orta axımda çirklənməyə məruz qalır ki, bu da Gürcüstan və Ermənistan ərazilərinə təsadüf edir. [1-2]

Ətraf mühitin kimyəvi tullantılarla çirklənməsi, digər tərəfdən, texnika və texnologiyanın yeni istiqamətlərinin inkişafı, istehsalın müasir səviyyəsi, sənaye obyektlərində və eləcə də ətraf mühit obyektlərində bir sıra maddələrin, o cümlədən müvafiq maddələrin tərkibində metal ionlarının mikromiqdarlarının təyini tələb edir. Bu məqsədlə yüksək analitik xarakteristikaları ilə seçilən metodikaların işlənilməsi problemi öz aktuallığını itirmir.

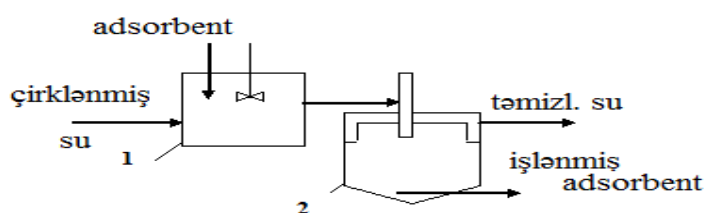
Təbiidir ki, mürəkkəb tərkibli real sistemlərdə metal ionlarının mikromiqdarlarının təyini və təmizlənməsi zamanı ümumi prosesin ilkin, zəruri mərhələsini ayırma və qatılma prosesləri təşkil etməlidir. Özünün xarakterik üstünlüklərinə görə qatılma metodları arasında sorbsion metod xüsusi yer tutur. Bu metodda istifadə olunan sorbentlər içərisində xelatəmələgətirici polimer sorbentlər öz spesifikliyi və effektivliyi ilə seçilir. [3-5]

Bu baxımdan müxtəlif real sistemlərdə mikrokomponeentlərin ilkin qatılma mərhələsi kimi sorbsiya mərhələsinin də daxil olduğu kombinə edilmiş təyinat metodlarından istifadə edilməsi xüsusi aktualıq və əhəmiyyət kəsb edir.

Sorbsiya sellüloz-kağız, kimya, neft-kimya, toxuculuq və digər sənaye sahələri müəssisələrinin axıntılarını həll olmuş üzvi maddələrdən dərin təmizləmə üsulları içərisində ən effektiv üsullardan biridir. Sorbsion təmizləmə ya sərbəst, ya da bioloji təmizləmə üsulu ilə birgə tətbiq oluna bilər. Bu üsulun üstünlükləri ondan ibarətdir ki, bu üsulda çoxkomponentli qarışıqların maddələrinin adsorbsiyası mümkündür, həmçinin qatılığı az olan axıntı suların təmizlənməsində yüksək səmərəliliyə malikdir. Sorbsion üsulları sənaye axıntılarında qiymətli maddələrin ayrılması üçün çox səmərəli üsuldur. Bundan başqa bu üsulların üstünlüyü bir də ondadır ki, çox yüksək dərəcədə təmizləmə getdiyənə görə təmizlənmiş suyu su təchizatı sisteminə vermək olur.[6]

Dağlıq Qarabağ ərazisindən keçən çaylar qonşu respublikalardan Ermənistanın Qafan mis-molibden yataqlarından Boxçuçaya axıtılan zərərli çayları ilə zəhərlənir. İstər torpaqda, istərsə də suda molibdenin artıqlığı canlı orqanizmə və eyni zamanda bitkilərə toksiki təsiri çox yüksəkdir. Ədəbiyyat materiallarının araşdırılması göstərir ki, molibdenin tərkibində N, O, S atomları olan sintetik sorbentlərlə daha davamlı xelat komplekslər əmələ gətirərək suyun tərkibindən ayrılır. Xelatəmələgətirici polimer sorbentlərin digər tip sorbentlərdən xarakterik fərqi polimer matrisada məhluldakı metal ionları ilə xelat tsiklləri əmələ gətirməklə qarşılıqlı təsirdə olmaq qabiliyyətinə malik kimyəvi aktiv qrupların olmasıdır. Bu qruplar polimer matrisaya ya kimyəvi modifikasiya yolu ilə daxil edilir, ya da polimer sorbentin sintezi prosesində əmələ gəlir. Xətti quruluşlu polimer matrisalar əsasında alınmış xelatəmələgətirici sorbentlər yüksək sorbsiya tutumuna malikdir. Bu sorbentlərin sintezi zamanı aktiv qrupların tam çevrilməsinə, həmçinin metal ionların sorbsiyasını yaxşılaşdırıcı liqandların əlverişli düzülüşü ilə şərtlənir.

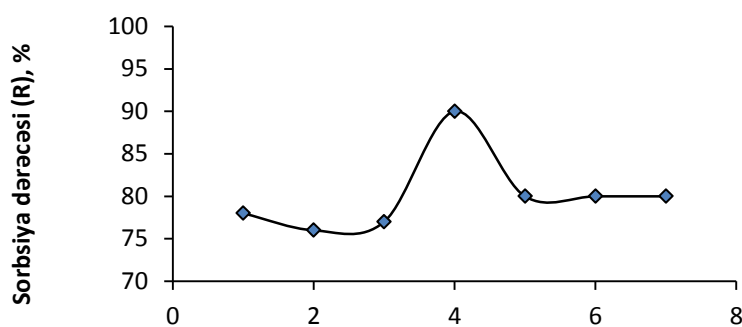
Molibdeni fərqləndirən cəhətlərdən biri onun məhlullarda müxtəlif ion şəklində olmasıdır. Bu xüsusiyyət elementin müxtəlif sintetik sorbentlərlə reaksiyaya girmə qabiliyyətinə eyni zamanda alınan məhsulların tərkibinə böyük təsir göstərir.[7]



Şəkil 1. Adsorbsiya qurğusu  
1- qarışdırıcı ; 2- çökdürücü

Yuxarıda göstərilən sxem üzrə sorbsiya prosesini aparmaq üçün sorbsiya filtri sorbentlə 3,2 m hündürlükdə yüklənir, suyun süzülmə sürəti 2,5-3 m / saat, dənəcik ölçüsü 0,14-2 mmdir. Sorbsiyada istifadə olunan sintetik sorbentin yuyulma intensivliyi 7-14 l / m<sup>2</sup>-dir. Yuma müddəti 8-10 dəqiqədir. Və filtr əməliyyatı zamanı təmizlənir. Sorbsiya tarazlığı 24 saat davam edir. Regenerasiyadan əvvəl sorbsiya üçün istifadə olunan sorbentin istismar müddəti 4-5 gün arasındadır. Sorbsiyada istifadə olunan sintetik sorbentin bərpası ikinci mərhələdə süzülmədən sonra 15 mq / l-dən çox olduqda həyata keçirilir. Metal ionlarının sorbentlərlə kompleksmələgəlmə reaksiyası tarazlığına təsir edən mühüm amillərdən biri maye fazada hidrogen ionlarının qatılığıdır. Bu onunla şərtlənir ki, elementlərin ayrılması, qatılaştırılması və təyini üçün tətbiq olunan əksər üzvi reagentlər və xelatəmələgətirici polimer sorbentlər zəif turşu xassəli birləşmələrdir. Yəni, pH-dan asılı olaraq makromolekullarda ionlaşmış və ionlaşmamış funksional qrupların miqdar nisbəti dəyişir. Həmçinin, pH-ın qiymətindən asılı olaraq metal ionlarının məhlulda vəziyyəti müxtəlif olur. Beləliklə, hər bir konkret halda metal ionunun sorbent tərəfindən sorbsiyası maye fazanın pH-nın qiymətinin müəyyən intervalında maksimumdan keçir.

Molibden ionlarının optimal sorbsiya pH-nın qiyməti ( $pH_{opt.}$ ) eksperimental üsulla sorbsiya dərəcəsi ilə hidrogen ionunun qatılığı (pH 0-10) arasında qurulmuş qrafiki asılılıqdan təyin edilmişdir. Tam ayrılma dərəcəsi 93-95% olur.



Şəkil 2. Elementin sorbsiya dərəcəsi (R) ilə məhlulun pH-ı arasında asılılıq əyrisi

### Nəticə

Molibden(VI) ionlarının qatılaştırılması üçün tərkiblərində tiosemikarbazid; p-aminofenol;m-aminofenol;p-amino salisil turşusu;tiokarbamid, 4-amino tiourasil; 2,4-diamin-6-fenil-triazin 1,3,5;p-fenilendiamin; p-amino benzoy; o-aminoarsenat turşusu fraqmentləri saxlayan müxtəlif matrisalarla modifikasiya edərək xelatəmələgətirici polimer sorbentlər sintez etmək və sorbsion üsuldən istifadə edərək ağır metalların təmizlənməsində istifadə etmək olar. Ağır metallardan Mo ionunun sorbsiyası aparılmış və tərkibində p-amino salisil (sorbsiya tutumu 549 mq/q), 4-amino tiourasil salisil (sorbsiya tutumu 496mq/q), və p-amino benzoy turşusu salisil (sorbsiya tutumu 511 mq/q) fraqmentləri saxlayan sorbentlər daha effektivdirlər.

### Ədəbiyyat

- [1]. [https://az.wikipedia.org/wiki/Azərbaycanın\\_daxili\\_suları](https://az.wikipedia.org/wiki/Azərbaycanın_daxili_suları)
- [2]. Воловодов А.И., Капустин, Ю. И., Колесников, В.А. Канделаки Г.И. Исследование закономерностей поведения тяжелых металлов и нефтепродуктов в различных типах грунта «Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России» 2005. №1-С 71-75
- [3]. Лукачина В.В. Межлигандное связи в разнолигандных комплексах // Журнал

координационная химия, 1982, Т. 27, № 4, с. 419-429

[4]. Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Гамидов С.З. Сорбционное исследование меди (II) полимерным сорбентом // Журн. Химические проблемы. 2006, № 4, с. 161-163

[5]. Əliyeva R.Ə., Mirzai C.İ., Abdullayeva K.S., Bəhmənova F.N., Həmidov S.Z., Çıraqov F.M. P-aminofenolla kimyəvi modifikasiya olunmuş malein anhidridi stirol sopolimer əsaslı sintetik sorbentlə Mo(VI) ionunun sorbsiyasınınin tədqiqi // Qafqaz University journal, 2013, № 1, səh 125-129

[6]. Абдуллаева К.С. Концентрирование и определение микроколичеств молибдена (VI) комплексобразующим полимерным сорбентом // Журн. Химические проблемы, 2016, № 2, с. 158-163

[7]. Алиева Р.А., Абдуллаева К.С., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Мирзай Дж.И., Чырагов Ф.М. Концентрирование и определение молибдена (VI) в морской воде // Экология и промышленность, 2015, том 19, №11, с. 61-63

## **İŞGALDAN AZAD OLUNMUŞ ƏRAZİLƏRDƏ YERLƏŞƏN ÇİRKLƏNMİŞ SU HÖVZLƏRİNİN AĞIR METALLARDAN SORBSİON ÜSULLA TƏMİZLƏNMƏSİ**

*Abdullayeva K.S., İsmaylova R.Ə., Qasimov F.*

**Xülasə:** Suların təmizlənməsi üçün ən əlverişli üsullardan biri sorbsiya üsuludur. Sorbsion üsullar sənaye axıntılarında qiymətli maddələrin ayrılması üçün çox səmərəli üsuldur. Bundan başqa bu üsulların üstünlüyü bir də ondadır ki, çox yüksək dərəcədə təmizləmə gətirdiyinə görə təmizlənmə suyu su təchizatı sisteminə vermək olur.

## **СОРБСИОННАЯ ОЧИСТКА ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОДНЫХ БАССЕЙНОВ В ТЯЖЕЛЫХ УСЛОВИЯХ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Резюме:** Поэтому одним из наиболее удобных методов очистки воды является сорбционный метод. Сорбционные методы - очень эффективный способ отделения ценных веществ от промышленных стоков. Кроме того, преимуществом этих методов является то, что очищенная вода может быть передана в систему водоснабжения за счет высокого уровня очистки.

## **SORPTION CLEANING OF CONTAMINATED WATER BASINS UNDER HEAVY CONDITIONS FROM HEAVY METALS**

*Abdullaeva K.S., Ismailova R.A., Gasimov F.*

**Summary:** Therefore, one of the most convenient methods of water purification is the sorption method. Sorption methods are a very effective way of separating valuable substances from industrial effluents. In addition, the advantage of these methods is that the treated water can be transferred to the water supply system due to the high level of purification.

## **RADIOLOGICAL PROBLEMS OF SOIL CONTAMINATED WITH NATURAL RADIONUCLIDES**

*Abdullayeva M.Y., Bagirli F.M.*

*Azerbaijan State University of Oil and Industry*

**Key words:** natural radionuclides, uranium, radon, radioactive contaminants.  
**Summary:** Concentration of natural radionuclides in the soil and its impact on the environment. These materials can be developed at a high level thanks to technology and

people. Thus, the average radioactivity of these radionuclides sometimes exceeds the level of excretion at 10,000 Bq / kg. The level recommended by the IAEA is 10000 Bq / kg. Natural radioactive substances in the oil and gas industry create a higher level of radioactivity, which can bring risk to the environment and health. This requires constant monitoring and control during processes in the oil industry.

**Резюме:** Сырая нефть, ее продукты и отходы являются одним из важнейших источников естественных радиоактивных материалов. Эти материалы могут быть разработаны на высоком уровне благодаря технологиям и человеку. Таким образом, средняя радиоактивность этих радионуклидов иногда превышает допустимую величину. Уровень, рекомендованный Международным агентством по атомной энергии, составляет 10000 Бк / кг. Природные радиоактивные вещества в нефтегазовой отрасли создают более высокий уровень радиоактивности, что может представлять опасность для окружающей среды и здоровья. Это требует постоянного мониторинга и контроля во время рутинных процессов в нефтяной промышленности.

**Xülasə:** Xam neft, onun məhsulları və tullantıları, təbii olaraq meydana gələn radioaktiv materialların ən vacib mənbələrindən biridir. Bu materiallar texnologiya və insan sayəsində yüksək səviyyədə inkişaf etdirilə bilər. Beləliklə, bu radionuklidlərin orta radioaktivliyi bəzən icazə verilən miqdardan çoxdur. Beynəlxalq Atom Enerjisi Agentliyinin tövsiyə etdiyi səviyyə 10000 Bq / kq-dır. Neft və qaz sənayesindəki təbii radioaktiv maddələr ətraf mühitə və sağlamlığa təhlükə yarada bilən daha yüksək radioaktivlik yaradır. Bunun üçün neft sənayesində fasiləsiz proseslər zamanı daimi monitoring və nəzarət tələb olunur.

Currently, various environments suffer from the accumulation of radioactive contaminants. Radionuclides decompose naturally and pose a danger. These samples include  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{40}\text{K}$ , and so on. decay with other man-made radionuclides. Naturally occurring radioactive sources cause 80% of human exposure to radiation. Most radionuclides are found in the uranium and thorium chains. Therefore, many non-nuclear industries are forced to take radiation protection measures. Some radionuclides occur naturally in the environment and are either cosmogenic or terrestrial.  $^3\text{H}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{39}\text{Ar}$  are the main radionuclides formed after the interaction of atmospheric gases with cosmic rays. The most important surface radionuclides are  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$ . The world average for soil activity is  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{40}\text{K}$ , respectively  $^{32}\text{Bq / kg}$ ,  $^{45}\text{Bq / kg}$  and  $^{420}\text{Bq / kg}$ . [1]

The origin of natural radionuclides is associated with the formation of the planet. Thus, their presence can not be called pollution. On the other hand, anthropogenic activities related to the development and multifaceted use of nuclear energy have become an important source of pollution. Since the middle of the last century, radioactive contamination has been caused by the release of artificial radionuclides, making ionization radiation one of the other environmental factors, causing physical, chemical and biological degradation of soils. Despite the rare radioactive contamination of the environment, radioactive contamination requires great attention due to the extremely destructive effects of ionizing radiation on living tissues. [2]

Radioactive waste is classified according to the level of radioactivity (low, medium, high) and the life of the predominant isotope. Radionuclides with activity  $t_{1/2} < 30$  years are preferred in short-term wastes, while long-term wastes are preferred  $t_{1/2}$  is determined by isotopes of  $t_{1/2} > 30$  years. [3]

Causes accidental release of radionuclides during processing, separation, transportation and disposal of radioactive waste. Another major source of radionuclide contamination of the soil is nuclear weapons, which began in the United States in 1945, especially atmospheric tests. Between 1945 and 1980, the capacity of US atmospheric tests (428 megatons) was

about the size of about 29,000 Hiroshima bombs. Atmospheric experiments produce radioactive substances of various sizes that divide in the troposphere and stratosphere, and these particles precipitate for up to 1 year or longer. [4]

Contamination of soil with radioactive contaminants is a source of danger not only to the environment and health, but also to the economy. The use of nuclear energy is a major source of pollution. Radiation can affect the processing of radioactive waste and the environment at any stage of the nuclear fuel cycle, starting with the drilling of uranium ore and the production of nuclear fuel, recycling. The average uranium concentration in the Earth's crust is 2.8 mg / kg. It is surrounded by variable concentrations of radionuclide oxide, silicate, arsenate, vanadate and phosphate minerals. [5]

Today, almost half of the world's uranium production is done by on-site recovery, with most mining operations in the United States, Kazakhstan, and Uzbekistan. On-site recovery is the most cost-effective method for uranium extraction. Related risks include contamination of drinking water with uranium and other heavy metals.

Currently, about 60,000 tons of uranium ore is produced annually to fuel more than 430 nuclear reactors, which produce about 1/8 of the world's electricity. Natural radioisotopes are found in various concentrations in the oil and gas industry. In certain production and processing facilities, these isotopes accumulate and lead to increased radioactivity. [6]

#### Literature

- 1.K. P. Maphoto, Determination of natural radioactivity concentrations in soil: a comparative study of Windows and Full Spectrum Analysis, University of the Western Cape, 2004.
2. Aleksakhin RM. Radioactive contamination as a type of soil degradation. Eurasian Soil Science. 2009; 42: 1386–1396.
3. IAEA. Classification of Radioactive Waste. IAEA Safety Standards Series No. GSG-1. Vienna: IAEA; 2009. 68 p.
4. Norris RS, Arkin WM. Known nuclear tests worldwide, 1945–1994. Bulletin of the Atomic Sciences. 1995; 51: 70–71.
5. Geller E, Weil J, Blumel D, Rappaport A, Wagner C, Taylor R. The Concise Encyclopedia of Chemistry. Encyclopedea of Science and Technology. Columbus: The McGraw-Hill Companies, McGraw-Hill Professional; 2004. p. 663.
6. OECD Nuclear Energy Agency. Uranium 2014: Resources, production and demand. 2014. Available from: <http://www.oecd-nea.org/ndd/pubs/2012/7059-uranium-2011>.

### KARBON MONOOKSİDİN ZƏRƏRSİZLƏŞDİRİLMƏSİ ÜÇÜN ƏLVAN VƏ NADİR METALLAR ƏSASINDA KATALİTİK SİSTEMLƏR

*Məlikova İ.H., Babayev E.M., Musazadə K.Ş., Salahlı A.M., Şixlinskaya T.Ə., Rüstəmovə C.T., Əfəndiyeva X.A.*

*Azərbaycan Milli EA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu; AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr., 113. e-mail: [iradam@rambler.ru](mailto:iradam@rambler.ru)*

**Açar sözlər:** katalizator, üzvi birləşmələr, katalitik sistemlər, monooksit.

**Keywords:** catalyst, organic compounds, catalytic systems, monoxide.

**Ключевые слова:** катализатор, органические соединения, каталитические системы, монооксид.

İlk dəfə nəcib metal oksidləri olmayan yeni tipli katalitik sistemlər hazırlanmış və işlənmiş qazlarda karbon monoksitin tam neytrallaşdırılması və digər uçucu karbohidrogenlərlə dərin oksidləşmə prosesi üçün istifadə imkanları göstərilmişdir. Göstərilmişdir ki, CO və C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-nin oksidləşməsi üçün oksigenin yüksək miqdarının 1:20-20 mol nisbətində olması tələb olunur

Bildiyimiz kimi keçən əsrin ikinci yarısından bəri sənayənin əsasəndə neftayırma, metallurgiya, neft kimyası həmçinin avtomobil sənayesinin inkişafı ətraf mühitin hədsiz dərəcədə çirklənməsinə səbəb olur. İndiki dövrdə bəzi inkişaf etməkdə olan eyni zamanda inkişaf etməmiş ölkələrin zəif texnologiyalarının olması səbəbindən orada yerləşən sənaye mərkəzləri ətraf mühitin əsas çirkləndiriciləridir. Qeyd etmək lazımdır ki, ətraf mühitə atılan toksiki qazların çox miqdarı metallurgiya və istilik-energetik mərkəzlərinin həmçinin son dövrlərdə avtomobil nəqliyyatının inkişafı ilə əlaqədar olaraq bu sahənin payına düşür.

Ətraf mühitin çirklənməsi (atmosfer, su, torpaq, qida) tədqiqatı hazırda xüsusi əhəmiyyət kəsb edir, çünki dünyada çirklənmə ilə əlaqəli xəstəliklərin sayı xeyli artmışdır.

Atmosferin çirklənməsinin əsas mənbələrindən biri də bildiyimiz kimi nəqliyyat vasitələridir. Artıq bir çox inkişaf etmiş ölkələrdə təbii resursların qənaətlə istifadə edilməsi, habelə ətraf mühitin mühafizəsi məqsədilə Avro standartlarına keçilmişdir. Atmosferin çirklənməsinin qarşısının alınması və təbii sərvətlərdən səmərəli istifadə edilməsi məqsədi ilə enerji effektivliyini təkmilləşdirən texnologiyalardan, habelə davamlı enerji mənbələri kimi alternativ enerjidən (külək, günəş, bioqaz, biokütlə, geotermal, hidroelektrik) istifadə geniş miqyas almışdır.

Bildiyimiz kimi karbon monooksidin və zəhərli üzvi birləşmələrin zərərsizləşdirilməsi üçün əsasən platin, palladium, qızıl, gümüş tərkibli katalizatorlardan geniş istifadə edilir. Bu proseslər üçün göstərilən ədəbiyyat materiallarında əsasən  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  götürülmüş və bunlar karbon-qrafit materialı "sibunit" üzərinə çökdürülmüş bu zaman Au, Pt, Pd, Pt-Pd, Pt-Ru, Pt-Cd sistemlərinin əsasən avtomobillərin istifadə edilmiş zəhərli qazlarında CO-nun və başqa birləşmələrin təmiz istifadə olunmuşdur. Həmçinin, tullantı qazlarının tərkibində olan  $CO_2$ ,  $H_2O$  -nun istifadə olunan katalizatorların aktivləşməsinə təsiri ətraflı öyrənilmişdir. Eyni zamanda CO-nun hidrogen şəraitində oksidləşməsində həm katalizatorun aktivliyi, həm də onların təsiri öyrənilmişdir. Həmçinin, bu prosesdə istifadə olunan daşıyıcıların  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  və s. xüsusi səthlərinin olması beləki, 100-200 m<sup>2</sup>/q olması diqqətdən yayınmır. Həmin bu katalizatorların iştirakı ilə əsasən aşağı temperaturlarda 512-612 K-də CO -çevrilməsinin 90% təşkil edildiyi müəyyən olunmuşdur. Eyni zamanda əldə olunan Pt, Pd katalizatorlarının həm aktivliyinin, həm də işlənmə müddətinin artırılması üçün Zr, Th oksidlərinin daşıyıcıları üzərinə əsasən Pt və Pd-un duzlarının məhlullarını əlavə edərək istifadə edirlər. Həmçinin onu da qeyd etmək lazımdır ki, katalizatorların aktivliyinə onların alınma üsullarında təsir göstərir. Daşıyıcı üzərinə əsasən platin qrupu elementlərindən birinin və Re birləşməsi duzlarının məhlulu əlavə edilir. Əldə edilmiş sistemin üzərinə termiki işləmədən sonra Pd, Pt, Os duzlarının məhlulları əlavə edilir və həmçinin atmosfer şəraitində termiki parçalanmaya buraxılır. Daşıyıcının səthinə əlavə edilən elementlərin yaxşı paylanması həyata keçirmək üçün  $Al_2O_3$  üzərinə Pt, Pd -un xlorid turşularının məhlulunu həmçinin  $CeO_2$  əlavə edilir və prosesdə rentgen üsulu ilə paylanmanı öyrənmişlər [1-3].

ZnSe-CdTe sisteminin ikili və çoxkomponentli yarımkeçiricilərinin katalitik aktivliyi, tozlar və nanoplanmalar şəklində alınmış, Co oksidləşməsi zamanı impuls və dövriyyə-axın metodları ilə tədqiq edilmişdir. Maksimal konversiyanın şərtləri reagentlərin geniş temperatur diapazonunda fərdi və birgə adsorbsiyasının tədqiqi nəticəsində müəyyən edilirdi, katalizatorların xüsusi aktivliyi isə verilmiş temperatur və reaksiyanın tərkibi zamanı xüsusi reaksiya dərəcəsi ilə müəyyən edilirdi. qarışıq. Tədqiq olunan yarımkeçiricilərdə (78,5% - ə qədər) CO-nun nəzərəcarpacaq katalitik çevrilməsi artıq otaq temperaturunda qeydə alınıb. Belə qənaətə gəlinib ki,  $Co + O_2$  qarışığının oksidləşməsi və adsorbsiyası əsasən toqquşma mexanizmi üzrə baş verir. Qeyd olunmuşdur ki, tədqiq olunan katalizatorların yüksək fəallığı artıq otaq temperaturunda (ən yüksək aktivliyə bərk məhlul malik idi  $(ZnSe)_0,05(CdTe)_0,95$ ) və onların tərkibində bahalı metalların olmaması onları aşağı temperaturlu, nisbətən ucuz qiymətli neytrallaşma katalizatorları (karbon monoksid) kimi tövsiyə etməyə imkan verir [4-6].



Karbohidrogenlərin və onların bəzi törəmələrinin Ni, Co, Fe, Cu, Mn, V, P, Cr, Mo kimi oksidlərin iştirakı ilə əldə edilmiş katalizatorlardan istifadə olunmaqla selektiv oksidləşmə proseslərinin aparılması artıq məlumdur. Həmçinin selektiv oksidləşmə ilə bərabər həm ilkin karbohidrogenlərin, həm də son məhsulların qismən və ya dərindən (CO və CO<sub>2</sub> kimi) oksidləşməsi də baş verir. Buna əsasən dərindən oksidləşmə katalizatorları kimi metal əsasında əldə edilmiş katalizatorlar istifadə edilir. Əsasən katalizatorlar dəyişkən valentli metal oksidləri və metal əsasında sintez olunarkən katalizatorların aktivliyinin əsasən metalın oksidləşmə dərəcəsindən asılı olaraq dəyişməsi əsas məsələdir. Katalizatorların üzərinə bəzi metodlarla və əlavələrlə (modifikator, promotorlar) tənzimlənməsi də əsas həlledici rol oynamaqdadır. Eyni zamanda fərqli daşıyıcılar üzərinə bu oksidlərin müxtəlif metodlarla əlavə edilməsi daşıyıcılar ilə oksidlər arasında qarşılıqlı sıx əlaqənin əmələ gəlməsi, bəzi promotorların miqdarı, bir çox oksidlərin birləşmə təsiri və başqa digər amilləri də nəzərdə saxlamaq mühüm məsələlərdəndir. Bu katalizatorların çoxu həmçinin azot oksidlərinin də zərərsizləşdirilməsi üçün istifadə edilirlər.

Əlvan metallar saxlamayan katalizatorlardan karbon monooksidin zərərsizləşdirilməsində çox geniş istifadə olunanı mis oksidi (CuO) əsasında əldə edilən sistemlərdir. CuO -in olması bu katalizatorlarda vacib aktiv komponent hesab edilir. Belə sistemə həmçinin başqa əlavələr edildikdə, buna misal olaraq Mn, Fe, Co, və yaxud vanadium çox yüksək nəticələr göstərə bilirlər. CO-nun çevrilməsində Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> səthinə çökdürməklə əldə edilmiş belə katalizatorlar 90%, oksigen iştirakı ilə NO-nun isə 90-93% çevrilməsinə 675-705K temperaturda həyata keçirməyə imkan verir. Sənaye qaz tullantılarında və avtomobil yanacaqlarının tərkibində bir çox üzvi birləşmələrin, o cümlədən izopropil spirtinin, asetonun, benzolun, monoxlor və dixlorbenzolun mövcud olduğunu nəzərə alaraq digər karbohidrogenlərlə yanaşı onların oksidləşmə proseslərinin öyrənilməsi çox vacib problemlərdən hesab olunur. Sənaye tullantılarındakı qatılıqlara yaxın olan qaz qarışıqlarının katalitik sistemlər üzərində oksidləşməsində ən yaxşı nəticələri V-P-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CuO+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalitik sistemlər göstərmişdir. Bu katalitik sistemlərin oksigen mühitində karbohidrogenlərin CO-nun konversiyasını təmin etməklə NO→N<sub>2</sub> konversiyasına təsiri öyrənilmişdir. Alınmış nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

#### Cədvəl 1.

Katalitik sistemlərin səthində oksigen mühitində NO-nun CO və karbohidrogenlərlə rediksiyası

Katalitik sistemlər	T, K	V, s <sup>-1</sup>	Konversiya, %			NO-nun N <sub>2</sub> konversiyası	CO:C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> :NO
			CO	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		
V-P-O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CuO+Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	653	8000-10000	100	98	97	–	1:6:0
			97	92	92	40	1:6:0.5
			97	84	92	20	1:6:1.0
			95	80	80	22	1:4:1.0
V-P-O/ZSM-5 + CuO+Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	713	10000	98	9690	94	–	1:6
			95	86	90	26	1:6:0.5
			95		85	30	1:6:0.5
ZSM-5+Zn	713	10000	95	80	76	60	162:1
ZSM-5+Zn+Cu+Cr	713	10000	96	90	90	–	1:6:0
			96	86	85	60	1:6:0.5
			95	85	84	70	1:6:1.0
			95	82	80	80	1:4:1.0
ZSM-5+Sn+Cu	753	18000	100	60	50	85	1:0.2:0.5
ZSM-5+Cu+Zn	773	80000	100	60	50	85	1:0.2:0.5

Son dövrlərdə Zn, Cr, Co, Ni, Mo oksidlərindən əldə edilmiş katalizatorlar daha çox diqqət çəkir. CO-nun oksidləşməsinin daha çox sürətlənməsinə səbəb əsasən kobaltit və xromitlərdən ibarət daha aktiv fazaların yaranması göstərilir. C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>karbohidrogenlərini də həmçinin belə tip katalizatorların eyni zamanda xromitlər Cr(2+) və kobaltitlərin Co(2+), Cu(2+), Ni(2+), Zn olması ilə oksidləşdirir. Həmçinin burada xromit və kobaltitlərin aktivlikləri müqayisə olunur (150-950<sup>0</sup>C) və Cu Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>>Ni Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>> Co Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kimi aktivlik sırası təklif edilir. Eyni zamanda rentgen fəza və İQ analizlərindən sonra nəticədə Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> =3 olduqda həmçinin katalizatorun tərkibində olan xromit və kobaltitlərdən başqa kobaltxrom spinel qarışığının olması da göstərilir. Tərkibində 70-75% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> və 35-75% CuCr<sub>2</sub>O olan katalitik sistemlərin qaz qarışığının 360-410<sup>0</sup>C -də həcmi sürətinin 6000-15000 saat<sup>-1</sup> qiymətlərində karbohidrogenlərin və CO-nun 80-86% çevrildiklərinin qeyd r. Nikel və mis oksidləri əsasında təşkil olunmuş katalitik sistemin çox vaxt işləmə müddətinin artırılması üçün ona kalium, natrium hidrosilikatlar (3-6%) və kalium karbonat ( 40-60%) əlavə edirlər. Bu proseslərin nəticəsində əldə edilmiş katalizatorların işləmə müddəti xeyli artır.

CO-nun oksidləşmə reaksiyasını WO<sub>3</sub> və MoO<sub>3</sub> oksidləri əsasında əldə edilmiş katalizatorlara Cs, Pd əlavə etməklə əldə edilmiş katalitik sistem sürətləndirir.

Karbon monooksidin və karbohidrogenlərin dərin oksidləşməsi prosesində başqa katalizatorlardan geniş yayılanlardan dəmir oksidləri əsasında olanları qeyd etmək olar. Dəmir oksidi ilə bərabər başqa oksidlərdəndə təklif olunan katalitik sistemlərdə çox geniş istifadə edirlər. H<sub>2</sub> və CO -nun oksidləşməsi üçün HF ilə amorf halında əldə edilmiş Fe<sub>6</sub>Co<sub>25</sub>B<sub>15</sub> oksid katalizatorunu işlədikdən sonra 755K-də istifadə edirlər. CO-nun və karbohidrogenlərin oksidləşməsində dəmir oksidin kobalt və xrom oksidləri ilə əldə edilmiş nümunəsi çox geniş istifadə edilir. Bu prosesdə əvvəlcə Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ün az miqdarı ilə dəmir oksid bərk məhlul olan Fe<sub>2</sub>-yCr<sub>y</sub>O<sub>3</sub> əmələ gətirir, bura kobalt oksid əlavə etdikdə isə üçlü spinel quruluşa malik Co<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>Fe<sub>3-x-y</sub>O<sub>4</sub>(x=0,3-0,5) sistem əmələ gətirir ki, bunun kəskin şəkildə aktivliyi artır. Bir çox müəlliflər yüksək aktivliklə karbon monooksidi oksidləşdirən dəmir-kobalt oksidləri əsasında əldə edilmiş nanosistemlərin katalitik aktivliyini və quruluşunu öyrənmişlər. Fe<sup>+3</sup>(maqn.) -2 və Fe<sup>+3</sup>(maqn.) -1 maqnit komponentləri əsasında olan dəmir oksidi messbauer spektroskopiyası metodu ilə tədqiq olunan sistemdə üstünlük təşkil edir. Eyni zamanda CO-nun oksidləşməsinin Fe<sub>n</sub>O<sub>m</sub>birləşməsi üzərində CO-nu adsorbsiya edərək Fe<sub>n</sub>O<sub>m</sub>(n=1,2, m=1-3) səthində O<sub>2</sub>ıştirakı ilə FeO rabitəsini qıraraq qismən kordinasiya edən oksigen ilə oksidləşir. Bu aktiv mərkəzlərdə CO və O<sub>2</sub> -nin birləşməsi nəticəsində CO<sub>3</sub> intermediatından keçməklə CO<sub>2</sub> əldə edilir.

## NƏTİCƏ

Tullantı qazlarında karbon monooksidin zərərsizləşdirilməsi üçün tərkibində qiymətli metal oksidləri saxlamayan katalitik sistemlər konstruksiya edilmiş, onların karbon monooksidin uçucu karbohidrogenlərlə birlikdə dərin oksidləşmə prosesinin mümkünlüyü öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu katalitik sistemlərin 1–3% CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>(O<sub>3</sub> ilə modifikasiyasından yeni aktiv fazalar əmələ gəlməsə də onlar sıthdiki oksigenin aktivliyini artırabilir.

## ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Kirovskaya I. A., Podgorniy S. O. New catalysts for the oxidation of carbon monoxide. , 2012. V. 86(1), p.14–18.
2. Ji Zhi, Li Jun-Qian. Density functional study of CO oxidation on Pt and Pt- Mo. //Chem. Phys. Lett.2006, v.424, (1-3) p.111–114. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.04.049>
3. Kuo-Ching Wu a,1, Yu-Lan Tung a,1, Yi-Ling Chen b, Yu-Wen Chen. Catalytic oxidation of carbon monoxide over gold/iron hydroxide catalyst at ambient conditions. // Applied Catalysis B: Environmental. 2004, V. 53, p.111–116

4. Dr. Sébastien Royer , Dr. Daniel Duprez. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. // Chem.Cat.Chem. 2011, v.3, p.24-65. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>
5. Меликова И.Г., Эфенди А.Дж., Ибрагимов И.С. и др. //Азерб.хим.журн. 2004, №2, с. 89.
6. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых промышленных производств. М.: Химия, 1991, Ж 176 с.

**Каталитические системы на основе цветных и редких металлов для  
нейтрализации хлоруглероводорода**

***Меликова И.Г., Бабаев Е.М., Мусазде К.Ш., Салахлы А.М.,  
Шихлинская Т.А., Рустамова Дж.Т., Эфендиева Х.А.***

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Нагиева  
Национальной Академии Наук Азербайджана, Az1143, Баку 143, пр. Г.Джавида, 113.  
e-mail: [iradam@rambler.ru](mailto:iradam@rambler.ru)*

Впервые разработаны каталитические системы нового типа, не содержащие оксидов благородных металлов и показаны возможности их применения для полной нейтрализации монооксида углерода в выхлопных газах и процесса глубокого окисления с другими летучими углеводородами. Было показано, что для окисления CO и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> требуется высокое содержание кислорода 1: 20–20 моль.

**CATALYTIC OXIDATION OF CO IN GASES EMISSED BY INDUSTRIAL  
PROCESSES AND MOTOR VEHICLES**

***Melikova I.G., Babaev E.M., Salahli A.M., Musazade K.Sh.,  
Shikhliinskaya T.A., Rustamova J.T., Efendiyeva Kh.A.***

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiyev of the  
National Academy of Sciences of Azerbaijan, Az1143, Baku 143, H. Javid Ave., 113.  
e-mail: [iradam@rambler.ru](mailto:iradam@rambler.ru)*

For the first time, a new type of catalyst system that does not contain noble metal oxides have been developed and the possibilities of their application for the complete neutralization of carbon monoxide in exhaust gases and the process of deep oxidation with other volatile hydrocarbons are shown. It was shown that oxidation of CO and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> requires a high oxygen content of 1: 20–20 mol.

**KİMYANIN TƏDRİSİ ZAMANI TƏTBİQ OLUNAN TƏLİM  
STRATEGİYALARI**

***Süleymanova T.İ., İsgəndərova V.R., Abbaszadə Z.Ə.***

***E-mail: [teimxkl@gmail.com](mailto:teimxkl@gmail.com), [vefa1979@mail.ru](mailto:vefa1979@mail.ru), [zeyneb.aabbazade003@gmail.com](mailto:zeyneb.aabbazade003@gmail.com).***

**Açar sözlər:** müasir texnologiyalar, genetika, bilik, informasiya, modelləşdirmə, eksperiment.

**Ключевые слова:** современные технологии, генетика, знания, информация, моделирование, эксперимент.

**Key words:** modern technologies, genetics, knowledge, information, modeling, experimentation.

Müasir insanın həyatını kimyasız təsəvvür etmək qeyri-mümkündür. Kimya insan həyatının, demək olar ki, bütün sahələrinə nüfuz edib. Məhz bu səbəbdən təhsil islahatının hazırki mərhələsində ümumtəhsil məktəblərində təbiət fənlərindən olan kimyanın müasir tələblər səviyyəsində tədrisi mühüm vəzifələrdən biri kimi qarşıda durur. Bu mühüm amil nəzərə alınaraq kurikulumda göstərilir ki, kimyanın tədrisi zamanı şagirdlərə bu elmə maraq, yeni texniki vasitələrdən istifadə etmək, təbiətdə baş verən hadisələri, maddi aləmdə gedən dəyişiklikləri dərk etmək, həyatda, məişətdə ekoloji problemlərin həllində iştirak etmək bacarığı aşılmalıdır.

Cəmiyyətin başlıca problemlərindən biri də hər dövrün dəyişkən, özünəməxsus tələbinə uyğun, istənilən dəyişikliyə, xüsusilə, informasiya dəyişikliyinə adaptasiya qabiliyyəti yüksək, öz üzərində işləməyi bacaran, öyrənməyi öyrənən, fəaliyyətində müasir texnologiyalar və dövrün tələbinə uyğun mümkün yenilikləri tətbiq edən, yüksək mənəvi keyfiyyətlərə və dünyəvi dəyərlərə malik şəxsiyyət yetişdirməkdir. Qloballaşmanın vüsət aldığı informasiya cəmiyyətində bu problemin həllində genetikə və mühitlə yanaşı, həm ölkədaxili ziyalı mühitin formalaşmasına xidmət edən, həm də beynəlxalq aləmdə ölkənin rolunu müəyyən edən əsas amillərdən biri kimi öz ağırlığını saxlayan təhsilin də rolu böyükdür [1].

Günün tələbinə cavab vermək, dünya təhsilinə inteqrasiya etmək və s. kimi məqsədləri özündə cəmləşdirən Təhsil islahatlarının həyata keçirilməsinin nəticəsidir ki, ilk əvvəl təhsilin pillələrində 1) məktəbəqədər təhsil pilləsi; 2) ümumi təhsil pilləsi; 3) ali təhsil pilləsi formalaşdırıldı.

Ənənəvi təhsildən şəxsiyyətyönümlü, şagirdyönümlü, inteqrativlik və tələbyönümlü olmağına görə seçilən Müasir kurikulumun ən xarakterik xüsusiyyətlərindən biri onun nəticəyönümlü olmasıdır. Bəldiyimiz kimi, ənənəvi təhsil proqramının məqsədi fənlərin tədrisidir. Müasir Kurikulumun əsas məqsədi bacarıq və vərdislərə malik şəxsiyyət yetişdirmək və bu proqramda fənlər sadəcə məqsədə çatmaq üçün bir vasitədir. Kurikulumda şagirdlərin sonda əldə edəcəyi nailiyyətlər əvvəlcədən təlim nəticələri formasında göstərilir və bütün strategiya həmin təlim nəticələrinə çatmaq üçün qurulur.

Həmçinin yuxarıda qeyd etdiklərimlə bərabər Müasir Kurikulumun ən əsas məqsədi yaşadığı informasiya bolluğu ilə təchiz olunan cəmiyyətin tələblərinə cavab verən tənqidi, məntiqi, yaradıcı təfəkkürə malik, özündə istənilən sahə üçün tətbiqi zəruri olan müəyyən bacarıq və vərdisləri formalaşdırma və daim öyrənən, özünü təkmilləşdirən şəxsiyyət formalaşdırmaqdan ibarətdir.

Müasir mərhələdə şagirdlərə həyati bacarıqlar aşılması da mühüm zəruri tələbdir. Bu baxımdan kurikulumda şagirdlərə kimyanın tədrisi prosesində tədqiqatçılıq, analiz və sintez, təsnif etmə, sistemləşdirmə, qruplaşdırma, ümumiləşdirmə və konkretləşdirmə, mühakiməyürütmə, məntiqi düşünmə, müqayisə kimi vacib əhəmiyyətli bacarıqların aşılması diqqət mərkəzində saxlanılır. Kurikulum təlimin praktik istiqamətinin gücləndirilməsini tələb etdiyindən, ənənəvi fənn proqramlarından köklü şəkildə fərqlənir, təlimin məqsədi, məzmunu, vasitə və üsulları, bu sahədəki fəaliyyətin səmərəliliyini yoxlamağın metod və vasitələrini özündə əks etdirən sənəd olan kimya fənni üzrə kurikulumun tətbiqi, şübhə yoxdur ki, təlimi yeni keyfiyyət səviyyəsinə yüksəltməyə zəmin yaradacaq [2].

Ənənəvi fənn proqramlarından fərqli olaraq biz kimya fənni kurikulumunda təlim strategiyaları termini ilə də qarşılaşırıq ki, bu da geniş mənada fənnin tədrisinə verilən müasir tələbləri, təlimin təşkilinin forma və metodlarını, planlaşdırma nümunələrini əhatə edir. Kurikulumun mühüm xüsusiyyətlərindən biri də fənn üzrə məzmun xətlərinin dəqiqləşdirilməsidir. Kimya fənni üzrə 4 məzmun xətti müəyyənləşdirilib:

1) Maddə və maddi aləmin məzmun xətti maddənin tərkibini, quruluşunu, kimyəvi rabitələrin tiplərinin xassələrini, atom və molekulların, maddi aləmin düzgün dərk

olunmasına, onlar haqqında mülahizələrin irəli sürülməsinə, şagirdlərdə tədqiqatçılıq meylinin inkişafına imkan yaradır, şagirdlərin zəhərli maddələrlə davranmasına, maddələri tətbiqinə görə müəyyənləşdirmək sahəsində qabiliyyətlərinin inkişaf etməsinə təsir göstərir.

2) Kimyəvi hadisələr məzmun xəttinə aid materialın mənimsənilməsinə, maddələrin bir-birinə çevrilməsinə, bu çevrilmələrin qanunauyğunluqlarının və şəraitinin, maddələrin alınmasının dərk olunmasına kimyəvi reaksiyalar əsasında hesablamalar aparılmasına imkan yaradır. Şagirdlər ətraf aləmdə baş verən çevrilmələrdən həyati məqsədlər üçün istifadə bacarıqları qazanır, tədqiqatçılıq qabiliyyətlərinin güclənməsində mühüm rol oynayan kimyəvi çevrilmələri öyrənirlər.

3) Eksperiment və modelləşdirmənin məzmun xətti əsasən fəza təsəvvürlərinin inkişafına səbəb olur, maddələrin quruluşunun və xassələrinin öyrənilməsində əldə olunan bilik və bacarıqların eksperiment yolu ilə modelləşdirilməsi, kimyəvi reaksiyaların təcrübədə göstərilməsi, molekulların, kristal qəfəslərin üçölçülü modellərinin hazırlanması şagirdlərdə praktiki vərdislərin yaranmasını, nəzəri məlumatların praktikada tətbiq olunması bacarıqlarının formalaşmasını təmin edir, maddələrin keyfiyyət və kəmiyyət tərkibinin analizi və elmi tədqiqat işləri aparmaq üçün zəmin yaradır [3].

4) Kimya və həyat məzmun xətti təbiətə, bütünlükdə bəşəriyyətə böyük zərər vura biləcək maddələrin müəyyənləşdirilməsini və onların həyatın istənilən sahəsində zərər vurmada tətbiq olunmasını təmin edir.

Bütün bunlar kimya fənni kurikulumunun məktəbdə, təlimin yeni keyfiyyət səviyyəsinə qaldırılmasına, şagird şəxsiyyətinin formalaşmasına, məktəblilərə həyati bacarıqlar aşılmasına bu fənnin imkanlarından optimal istifadə olunacağına inam yaradır. Şagirdlərin praktiki fəaliyyətinin güclənməsinə xidmət edən fəaliyyət xətləri məzmun xətlərindən fərqlənsə də, onların hər biri ilə əlaqədar olub, biliklərin əldə edilməsi və istifadəsi yollarını müəyyənləşdirmək, onları təsvir etmək məqsədi daşıyır və şagirdlər tərəfindən kimya fənninin dərk edilməsinə, ona kompleks bacarıqların toplusu kimi baxılmasına xidmət edir [4].

Kurikulumun üstünlüyü sayılan təhsil standartlarının dəqiqləşdirilməsi müəllimə dərs ili boyu fənn üzrə şagirdlərin hansı bacarıqlarının formalaşmasını, dərs ilinin sonunda hansı təlim nəticələrinin əldə edilməsini bilməyə və öz fəaliyyətlərini bu nəticələrə istiqamətləndirməyə imkan verir. Digər təlim fənləri kimi, kimya fənni kurikulumunda da fəndaxili və fənlərarası inteqrasiya növlərinə xüsusi diqqət yetirilmişdir. Kurikulumda fənn üzrə təlimin planlaşdırılmasına dair nümunələrin verilməsi də müəllimin işinin asanlaşdırılmasına, düzgün istiqamətləndirilməsinə xidmət edir. İllik və cari planlaşdırma, məzmunun müəyyənləşdirilməsi, məqsədin müəyyənləşdirilməsi, strategiyanın hazırlanması, resursların seçilməsi və s. məsələlərin şərhli müəllimlərə metodik kömək baxımından çox əhəmiyyətlidir. Şagirdlərin bacarıqlarının, təlim nəticələrinin qiymətləndirilməsi ilə bağlı məsələlər də kurikulumda öz əksini dolğun şəkildə tapmışdır. Sınıflar üzrə qiymətləndirməyə dair nümunələr bu sahədəki ciddi yeniliklərin əhəmiyyətini bir daha sübut edir.

Kurikulumun inteqrativ səciyyəsi şagirdlərin əldə etdikləri bilik və bacarıqlarda özünü göstərir. Belə ki, kurikulumda, haqlı olaraq, şagirdlərin fənn üzrə bilik və bacarıqlarının digər fənlərlə bütöv məntiqi əlaqə əsasında mənimsənilməsi zəruri sayılıb. Bu zaman dünyada mövcud olan cansız və canlı varlıqların ayrı-ayrı maddələrdən və onların qarışıqlarından ibarət olması, təbiətdə mövcud olan maddələrdən başqa insanların özlərinin çoxlu yeni maddələr alması kimya fənninin fizika, biologiya, coğrafiya elmləri ilə əlaqəli şərhli diqqət mərkəzində saxlanılıb [5].

Kurikulumun inteqrativ xarakterli olması təlim prosesinin səmərəliliyini artırmağa, yeni təlim texnologiyalarından, fəal, interaktiv təlim metodlarından optimal istifadəyə, vaxta qənaət etməyə, təlim yükünün azaldılmasına, təlimə marağın yüksəldilməsinə, bilik və bacarıqların kompleks şəkildə mənimsənilməsinə imkan verir. Kimya fənni üzrə kurikulum müəllimi pedaqoji yaradıcılığa, konkret situasiyadan çıxış edərək, öz imkan və şəraitlərinə

görə təlim strategiyaları seçməyə, məktəblilərin tədqiqatçılıq fəaliyyətini təşkil etməyə istiqamətləndirir. Respublikamızın nüfuzlu kimyaçı alimlərindən və praktik müəllimlərindən ibarət nüfuzlu işçi qrupu tərəfindən hazırlanmış, beynəlxalq standartlara cavab verən kurikulumun məqsədyönlü tətbiqi kimya təliminin müasir tələblər səviyyəsində təşkilinə, şagird şəxsiyyətinin formalaşmasına, məktəblilərə zəruri həyati bacarıqlar aşılmasına bu fənnin imkanlarından optimal istifadə olunacağına inam yaradır.

Fənnə aid fəaliyyət xətti məzmun xətlərində əks olunan biliklərin əldə edilməsində şagirdə praktik imkan yaradır. Fənnin məzmun standartları bu fəaliyyət xətləri ilə əlaqəlilik əsasında tətbiq olunur. Fəaliyyət xətləri məzmun xətlərindən fərqlənsə də onların hər biri ilə əlaqəlidir. Bu xətlər məzmun üzrə biliklərin əldə edilməsi və istifadəsi yollarını müəyyənləşdirmək, onları təsvir etmək məqsədi daşıyır və şagirdlər tərəfindən kimya fənninin əhəmiyyətinin dərk edilməsinə, ona kompleks bacarıqların toplusu kimi baxılmasına xidmət edir [6].

Şagird kimyadan mənimsəyəcəyi məzmun müxtəlif fəaliyyətlər vasitəsilə nail ola bilər. Fəaliyyət xətləri kurikulumun həyata keçirilməsi üçün məzmun standartlarının mənimsənilməsinə təmin edir. Başlıca məqsədi - təlim vermək, əsas məsələsi isə təlimin nəticəsi olan təlim strategiyalarına aiddir:

- təlimin təşkilinə verilən tələblər;
- təlimin təşkilində istifadə olunan forma və üsullar;
- müəllimin təlim fəaliyyətlərinin planlaşdırılmasına aid nümunələr;
- fənnin məzmun standartlarının şərhə [2].

“Strategiya” yunan mənşəli sözdür, təhsildə - “sərkərdə incəsənəti” mənasını verir. Təlim strategiyasının anlamı isə “öyrədən öyrənenin qarşısına qoyulan məqsədə çatmaq üçün öyrətmə metodu və üsullardan istifadəsi deməkdir. Təhsil prosesində təlim strategiyasının vacibliyi ondan ibarətdir ki, o asan metod və üsullarla öyrənenlərə öyrənmə imkanı yaradır. Təlim strategiyaları xüsusi proqramlarla həyata keçirilən və dəqiq nəticə əldə etmək üçün qurulan təlim modelidir. Təlim strategiyasını müəyyən etmək üçün təlimin məqsədini, təhsilin məzmununu öyrənərək, təlim prosesində öyrənenlərə verilən tapşırıqların məzmunundan nəyə istiqamətləndiyi təhlil edilməlidir. Təlim strategiyasının vacib amillərindən biri də interaktiv və ənənəvi təlim mühitində, mümkün olan zaman strategiyalarının birlikdə istifadə edilməsidir. Təlim strategiyalarına düzgün yanaşma təlimin keyfiyyəti və öyrənenlərin müvəffəqiyyətinin artmasıyla nəticələnir [5].

İnsan biliyi üç yolla: eşitmə, vizual-görmə və kinestetik əməllərlə alır. Bu prosesdə öyrənenlərə rahat və keyfiyyətli təlim verilməsi üçün çoxsaylı təlim strategiyalarından ən önəmlisi əqli hücum, yaradıcılıq, quruculuq, konstruktiv, çoxsahəli zəka modelləşdirmə, ənənəvi mühazirə, kooperativ oyun, sokrat dialoqu və s. istifadəsi məqsədəuyğundur.

Müəllimlərin təlim strategiyalarını düzgün həyata keçirməsi üçün öyrənenlərə öyrəndiyinin mahiyyətini axtarmaq, öyrənməyə hissələrlə başlamaq, təkrarlamaq, öyrənmək və öyrətmək, qısa məzmunlardan istifadə etmək, öyrənərkən fikrini yayındırmamaq və s. kimi qaydalar vardır. Həmçinin dünyanın tanınmış Microsoft və İntel şirkətləri müəllimlərin yeni təlim strategiyalarına yiyələnməsi üçün əsas məqsədi yeni kompüter proqramlarını təlim strategiyalarıyla inteqrasiya edib, dərs prosesində istifadə etməkdən ibarət təlimlər keçirir. Təlim strategiyaları aşağıdakı əsaslar üzrə qurulur:

- fəal və özünü idarə edən təhsil;
- şagirdlərin bilik və bacarıqlarına əsaslanma;
- refleksiya istiqamətli;
- şagirdin idrakının, sosial kompetentliyinin inkişafı;
- təlim prosesində interaktivlik və kooperativlik;

Bu əsaslar özündə zamanın, sürətlə inkişaf edən cəmiyyətin məktəbin qarşısına qoyduğu məqsədləri güdür. Təhsil prosesində təlim strategiyası ilə yanaşı, pedaqoji texnologiyalar da tətbiq edilir [6].

Təlim strategiyasının təlim texnologiyası ilə ümumi oxşarlıqları və fərqləri var. Oxşarlıq ondan ibarətdir ki, həm təlim strategiyası, həm də təlim texnologiyası öyrəncini inkişafa yönəltməyə, bilik əldə etməyə, qoyulan məqsədə çatmağa köməklik edir. Fərqlər isə bunlardan ibarətdir ki, təlim strategiyası “təlimin bu və başqa məqsədlərinə çatmaq üçün biz nə edirik ki?” sualını cavablandırır, təlim texnologiyası isə “təlim məqsədlərinə effektiv çatmaq üçün biz nə etməliyik?” sualına cavab verir.

Pedaqoji texnologiya və metodların çoxluğunun bəzən müəllimləri çaşdırmaması üçün onlar öz fəaliyyətlərinə və məqsədlərinə uyğun texnologiya seçərkən Rusiya alimi və tədqiqatçısı German Selevkonun gəldiyi qənaəti: hər bir pedaqoji texnologiya sistemliyi və ardıcılığı özündə ehtiva edir və o bir neçə əsaslı metodoloji tələblərə cavab verməlidir” nəzərə almalıdırlar. Bu tələblər aşağıdakılardır:

1. Konseptuallıq. Pedaqoji texnologiyanın konseptuallığı hər bir pedaqoji texnologiyanın elmə əsaslandığını nəzərdə tutur. Bu əsaslanma özündə təhsil məqsədlərinə çatmaq üçün psixoloji, didaktik, sosial-pedaqoji prosesləri ehtiva edir.

2. Sistemlilik. Pedaqoji texnologiyanın sistemliliyi özündə sisteminin bütün xüsusiyyətlərinin olması deməkdir. Bunu isə prosesin məntiqi və hissələrinin bir-biri ilə qarşılıqlı bağlanması və tamlığın əmələ gəlməsi kimi izah etmək olar.

3. İdarəetmə. Təlim prosesi layihələndirmə, planlaşdırma, şagirdlərin qarşılıqlı fəaliyyətlərinin idarə olunması mərhələlərini əhatə edir. Bu zaman diaqnostika apararaq səhvlərin düzəldilməsi, ayrı-ayrı vasitələrdən istifadə və təhsil prosesini idarə etmək imkanları yaranır.

4. Effektivlik. Müasir pedaqoji texnologiyalar çox mürəkkəb bir şəraitdə yaranır. Təlimin effektivliyində onun başqa texnologiyalardan fərqi aşkarlanmalıdır ki, bu da öz növbəsində təyin olunmuş bilik standartının yiyələnməsinə təminat versin.

5. Yenidən tətbiq olunma. Yenidən tətbiq olunma pedaqoji texnologiyanın başqa subyektlər tərəfindən digər oxşar eyni tipli məktəblərdə istifadə etməsini nəzərdə tutur. Təlim texnologiyaların tətbiqi zamanı şərait, pedaqoji - psixoloji mühit və sinfin səviyyəsindən asılı olaraq müxtəlif tələbləri nəzərə almaq və bunları düzgün tətbiq etmək zərurəti ortaya çıxır [2].

Yeni fənn kurikulumlarında təlim strategiyaları aşağıdakı məsələləri əhatə edir:

- pedaqoji prosesin təşkili prinsipləri;
- fənn üzrə təlimin planlaşdırılması;
- təlimin təşkilində istifadə olunan forma və üsullar.

Müxtəlif zamanlarda özünəməxsus xarakter kəsb edən təlim prosesi daima ardıcıl olaraq inkişaf edir. Şəxsiyyətyönümlü təhsil sistemində pedaqoji prosesin mərkəzində dayanan müəllim və şagirdlərin funksiyaları dəyişir. Onların fəaliyyəti əvvəlcədən müəyyən olunmuş nəticələrə əsasən qurulur. Müəllim kurikulumlara real vəziyyətə uyğun inteqrasiya olunmuş planlarla yanaşı, yeni texnologiyalar hazırlayır, yaxud mövcud olanların içərisindən ən münasibini seçir. Bu texnologiyaların müəyyən olunmasında müəllim və şagird şəxsiyyəti təlimin aparıcı subyekt kimi çıxış edir. Münasibətlər “subyekt + subyekt” formulasına uyğun üfqi istiqamətdə qurulur. Bu zaman şagirdlər öz təfəkkürünün, düşüncəsinin, müəllimlər isə şagirdin inkişafı üçün şəraitin təşkilatçısı olurlar [7].

Müəllimlərin rəhbərlik funksiyası dəyişir, informasiya vermək sahəsindəki fəaliyyəti məhdudlaşır. O, daha çox sinif şəraitində təlim fəaliyyətini əlaqələndirən, istiqamətləndirən məsləhətçi kimi şagirdlərin müstəqil idraki fəaliyyətini, fəal yaradıcılığını təşkil edən subyektə çevrilir. Pedaqoji prosesin düzgün qurulmasında mühüm didaktik prinsiplərə istinad olunur.

-pedaqoji prosesin tamlığı - fənnin təlimi zamanı pedaqoji prosesdə təlim məqsədləri kompleks (inkişafetdirici, öyrədici, tərbiyəedici) həyata keçirilir, real nəticələrlə yekunlaşan müəllim və şagird fəaliyyətini əhatə edir;

-təlimdə bərabər imkanların yaradılması - hamı tərəfindən yüksək səviyyədə mənimsədilməsi üçün bütün şagirdlərə eyni təlim şəraiti yaradılır və pedaqoji proses onların potensial imkanları nəzərə alınmaqla tənzimlənir;

-şagirdyönümlülük - şagird pedaqoji prosesin mərkəzində dayanır. Bütün tədris və təlim işi şagirdlərin ana dilinə olan maraq və tələbatlarının ödənilməsinə, onların istedad və qabiliyyətlərinin, potensial imkanlarının inkişafına yönəldilir;

-inkişafyönümlülük - şagirdlərin idrak fəallığı izlənilir, nailiyyətləri təhlil edilir.

-fəaliyyətin stimullaşdırılması - pedaqoji prosesin səmərəli və effektiv qurulması, şagirdlərin ana dilini yüksək səviyyədə mənimsəməsi və təlimə marağın artırılması üçün onların fəaliyyətindəki bütün irəliləyişlər qeyd olunur və dəyərləndirilir, nəticə etibarlı ilə şagirdlərin daha uğurlu təlim nəticələrinə istiqamətləndirilməsi təmin olunur [4].

-dəstəkləyici mühitin yaradılması - pedaqoji prosesin münasib maddi-texniki baza əsasında və sağlam mənəvi-psixoloji mühitdə təşkil edilməsi.

Ayrı-ayrı fənlərin təlimində bu prinsiplərlə yanaşı, xüsusi metodik prinsiplərin də müəyyən olunması didaktik cəhətdən əhəmiyyətli hesab edilir.

Müəllimin şəxsiyyəti, mənəvi keyfiyyətləri, pedaqoji-metodik ustalığı dərslərin səmərəliliyinə təsir edən amillərdəndir. Pedaqoji-metodik ustalığı öz əksini, ilk növbədə dərslərin planının yaradıcı tərtibində və onun reallaşdırılmasında tapır. Məhz düzgün, yaradıcı planlaşdırma təlim vaxtından optimal istifadəyə, materialın məzmununun dərinədən, şüurlu mənimsənilməsinə, yeni situasiyada tətbiqinə zəmin yaradır. Müəllim pedaqoji, psixoloji tədqiqatlardan, fənlərin tədrisi metodikasının nailiyyətlərindən bəhrələnməklə, konkret sinfin imkanlarını nəzərə almaqla öz dərslərini yaratmalı, təşəbbüskar fəaliyyət göstərməlidir. Bəzən metodik tövsiyələrə əhəmiyyət kimi yanaşan, müəllim üçün vəsaitdəki dərslər nümunələrindən kənara çıxmağa, oradakı bir sözü, cümləni belə dəyişməyə cəsarət etməyən, uğursuzluqlarını bu yolla sığortalamağa çalışan müəllimlərə də rast gəlirik.

Unudulmamalıdır ki, müasir dərslərdə uğurlu metodika elminin nailiyyətləri ilə müəllim təcrübəsinin, yaradıcılığının qovuşduğu, üzvi vəhdətində yaranır. Müasir dərslər yalnız müəllimin qısa müddətdə konkret məşğələyə hazırlığının deyil, həm də uzun illər ərzində zərrə-zərrə topladığı iş təcrübəsi ilə metodik tövsiyələrdən yaradıcılıqla bəhrələnməyin vəhdətində yaranır [8].

Dərslərin səmərəliliyinin artırılması imkanları məhdud deyil, burada hər dəfə yeni metodik ideyalar, tətbiqlər, orijinal dərslər variantları üçün zəngin yaradıcılıq imkanları vardır. Hər bir dərslər sinfin şagirdlərinin bilik və bacarıqları, təlim məqsədləri, metodik imkanları, təlim materialının həcmi, mürəkkəblik səviyyəsi və s. nəzərə alınmaqla təşkil olunmalıdır. Təsədüfi deyil ki, yaradıcı müəllimin paralel siniflərdə eyni mövzuda dediyi dərslər heç vaxt bir-birinin təkrarı olmur, biri digərindən metodik çalarlar, tapıntılar, özünəməxsus, təkrarolunmaz cəhətləri ilə fərqlənir.

### **Xülasə**

Məqalədə ümumtəhsil məktəblərində kimyanın tədrisi zamanı istifadə edilən təlim strategiyaları nəzərdən keçirilmiş, bu işdə nəzərə alınmalı və diqqət yetirilməli olan məsələlər barədə məsləhət və tövsiyələr verilmişdir.

## **СТРАТЕГИИ ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ**

### **Резюме**

В статье рассматриваются учебные стратегии, используемые при преподавании химии в средних школах, а также даются советы и рекомендации по вопросам, которые необходимо рассмотреть и решить в этой работе.

## **TRAINING STRATEGIES FOR CHEMISTRY TEACHING**



## Summary

The article reviews the training strategies used in the teaching of chemistry in secondary schools, and provides advice and recommendations on issues that need to be considered and addressed in this work.

## Ədəbiyyat:

1. Azərbaycan Respublikasında təhsilin inkişafı üzrə Dövlət Strategiyası. Azərbaycan məktəbi №5. Bakı, Şərq-Qərb, (2013), 129 səh.
2. İsgəndərov İ. (2010), Azərbaycanın Ümumtəhsil sahəsində islahatlar. Kurikulum jurnalı №3. Bakı, Elm, 128 səh.
3. Veysova Z. (2007), Fəal interaktiv təlim. Bakı, Unicef, 150 səh.
4. Əliyev A. (2009), Yeni pədaqoji texnologiyalar və kimyanın tədrisində onlardan istifadənin metodikası. Bakı, Mütərcim, 240 səh.
5. Süleymanova A. (2008), Fənn kurikulumlarında məzmun standartları. Bakı, Kövsər, 221 səh.
6. Həsənlı B. (2014), Təhsilin inkişafı strategiyası və müasir dərşin təşkilı problemləri. Azərbaycan məktəbi №4. Bakı, Şərq-Qərb, 158 səh.
7. Mustafa Ş., Lətifov İ. (2019), 9-cu sinif Kimya Metodik Vəsait. Bakı, Bakı nəşr, 206 səh.
8. Abbasov M., Əliyev A. (2015), Kimyanın tədrisində müasir təlim texnologiyaları. Bakı, Xəzər, 131 səh.

## Abşeron yarımadasında lay sularında və mineral sularda radioaktivlik və onun qiymətləndirilməsi üsulları.

*Beybutov V.V., Abdullayeva M.Y.*

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı*

**Açar sözlər:** mikroelementlər, radiasiya fonu, radiokimyəvi üsullar, ICP

**Keywords:** microelements, radiation background, radiochemical methods

**Xülasə:** Təqdim olunan tezisdə Abşeron yarımadasının lay və mineral sularında radioaktivliyin qiymətləndirilməsi üsulları araşdırılmışdır.

**Abstract:** The article examines the methods of assessing radioactivity in the stratum and mineral waters of the Absheron Peninsula.

Abşeron yarımadasının Suraxanı, Sabunçu və Şıx burnunda çıxan mineral sular böyük müalicəvi əhəmiyyətinə malikdir. Sularda hidrogen-sulfid qazının miqdarından asılı olaraq, onlar müalicəvi əhəmiyyətə malik olur. Xalq arasında bu sulara kükürlü sular da deyilir. Respublikada kükürlü suların bütün növünə təsadüf edilir. Bu sular neft və bitumlu rayonlarda geniş yayılmışdır. Çox miqdarda hidrogen-sulfid qazlı sular Abşeronda, respublikamızın şimal rayonlarında və Naxçıvan MR-da aşkara çıxarılmışdır. Məsələn, Şıx burnunda – 400 mq/l, Suraxanıda – 170-400 mq/l (Abşeron), Karvansarayda – 600 mq/l (Naxçıvan MR), Altıağacda – 108 mq/l və s. [1].

Yeraltı lay suların keyfiyyətinin prioritet geokimyəvi göstəricilər qrupunda spesifik antropogen birləşmələrin payı artır ki, onların da arasında əsas rolü üzvi maddələr oynayır. İçməli sularda 96 gigiyenik nor-mativ BBK-ya malik 1600-dən artıq fərdi kimyəvi birləşmələrdən praktiki olaraq hər biri suda ekoloji-geokimyəvi cəhətdən kifayət miqdarda (mü-vafiq çirklənmə mənbəyi olduğu halda) iştirak edə bilər. Lakin təcrübədə yeraltı sularda daha çox rast gələn zərərli maddələr aromatik, yarıməromatik, yüngülucu və digər

halogensaxlayan, fenol və xlorfenol birləşmələr, müxtəlif xlor-, fosfor-, azotsaxlayan pestisidlər qrupuna daxildir ki, bu da özünün fon konsentrasiyasına görə prioritet geokimyəvi göstəricilər qrupuna xas olan antropogen mənşəli içməli suların keyfiyyətinin nəzarət olunan göstəricilərinin əhatə dairəsini kiçildir.

Tədqiqatlar göstərir ki, F, Fe, Cu, Zn, Sr, Mo, U kimi mikroelementlər bütün zonaların yeraltı sularında, nitratlar, As, Se, Pb bəzilərinə; Be və Mn bəzi dağətəyi düzənliklərin yeraltı sularında rast gəlinir. Minerallaşma dərəcəsi 0,6-0,7 q/l olan sulara miqdarı 25%-m/q/ekv təşkil edən hidrokarbonatlar və qarışıq kationlar qrupunun üstünlüyü qeyd olunur. Quru qalıqın miqdarının artması ilə (1,2-1,5 q/l-ə qədər) suların tipi HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-dan HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Ca, Ca-Na, Na-Ca, Na-Mg -a qədər dəyişir. Az minerallaşmış sular kimyəvi tərkibinə görə SO<sub>4</sub>, O<sub>4</sub>-Cl, Cl-HCO<sub>3</sub>, Cl-SO<sub>4</sub>-Na-Ca, Na-Mg tipə aid edilir [2].

İçməli mineral suların radiasiya təhlükəsizliyini müəyyən edən ümumi α- və β fəallığının istifadəsi tövsiyyə olunur. Həmin göstəricilər üçün: α- fəallığı- 0,1 Bk/l; β- fəallığı - 1,0 Bk/l qəbul olunur.

Lay sularında və içməli mineral sulara radiasiya fonunu qiymətləndirmək üçün radiometriya, alfa və betta spektrometriya və radiokimyəvi üsullardan istifadə olunur. Radiometriya üsulunda SRP-68-01, SRP-88N radiometrlərindən daha çox istifadə olunur [3]. Radiokimyəvi müayinələr isə bir qayda olaraq müasir fiziki-kimyə laboratoriyalarında analitik üsullarla aparılır. Bu üsullarla yanaşı ICP cihazı vasitəsilə suda olan ağır metalları, radionuklidləri təyin etmək mümkündür.

### **Nəticə**

Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, Abşeron yarımadasında neftlə çirklənmiş ərazilərdə (Suraxanı) lay sularında radioaktivlik yüksək olduğu halda, mineral sulara (Zığ) radioaktivlik standartlara uyğundur.

### **ƏDƏBİYYAT**

1. Мамедова Э.А. Характеристика качества питьевых подземных вод Азербайджанской республики. Общество „Тахсил” Азербайджанской республики. Журнал „Бильги”. Физика, математика, науки о Земле. №3, 2001. с. 51-55.
2. Е.А. Мəmmədova "Sutəchizati və meliorativhidrogeologiya" Bakı 2003, 227s. səh. 36-40.
3. Ə.F.Ş "Yeraltı suların rejim və balansı"-Bakı "Çaşıoğlu", 1999, 129s. səh. 54-60.

## NEFT VƏ ÜZVİ KİMYA

### DÜNYADA NEFT EHTİYYATLARI VƏ YATAQLARIN İSTİSMARI

*Şahverdiyeva.A.F.*

AMEA-nın akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu  
AZ 1025, Bakı şəh., Xocalı prospekti, 30  
E-mail: lab.21@mail.ru

**Açar sözlər:** neft, qaz, karbohidrogen, gigant, supergiant

**Keywords:** oil, gas, hydrocarbon, giant, supergiant

**Ключевые слова:** нефть, газ, углеводород, гигант, сверхгигант.

#### Xülasə

Məqalədə dünyanın dünyada neftin rolu, neft yataqları və onların istismarının vəziyyəti, Azərbaycan neft və qaz yataqlarının işlənməsinin inkişaf mərhələləri və 20 sentyabr 1994-cü ildə isə Azəri, Çıraq, Günəşli yataqlarının birgə işlənməsinə dair "Əsrin müqaviləsi"nin bağlanması haqqında məlumat verilib. Azəri, Çıraq, Günəşli yataqları əsasında XX əsrin müqaviləsinə müvafiq göstərilən yataq neftləri xarici bazarlara çıxarılır.

### EXPLOITATION OF OIL RESERVES AND FIELDS IN THE WORLD

*Shahverdiyeva.A.F.*

Institute of Petrochemical Processes named after academician Y.H.Mammadaliyev of ANAS  
AZ 1025, Baku city, Khojaly avenue, 30  
E-mail: lab.21@mail.ru

#### Summary

The article provides information on the role of oil in the world, the state of oil fields and their exploitation, the stages of development of Azerbaijani oil and gas fields and the conclusion of the "Contract of the Century" on September 20, 1994 on joint development of Azeri, Chirag and Gunashli fields. On the basis of Azeri, Chirag, Gunashli fields, the specified field oils are exported to foreign markets in accordance with the contract of the XX century.

### ЭКСПЛУАТАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ЗАПАСОВ И МЕСТОРОЖДЕНИЙ В МИРЕ

*Шахвердиева.А. Ф.*

Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева НАНА  
AZ 1025, город Баку, проспект Ходжалы, 30  
E-mail: lab.21@mail.ru

#### Резюме

В статье представлена информация о роли нефти в мире, состоянии нефтяных месторождений и их эксплуатации, этапах разработки азербайджанских нефтегазовых месторождений и заключении «Контракта века» 20 сентября 1994 г., разработка месторождений Азери, Чираг и Гюнешли. На базе месторождений Азери, Чираг, Гюнешли указанные промысловые нефти экспортируются на внешние рынки в соответствии с контрактом XX века.

Neft və qaz dünyanın və eləcə də Azərbaycanın iqtisadiyatına miqrasiya etmişdir. XXI əsrin əvvəlləri üçün hesablanmış və dünya üzrə kəşf edilib çıxarıla bilən neft ehtiyatı 140 mlrd. tondur. Bunun 66,5%-i Yaxın və Orta Şərq ölkələrinin, 14,5%-i Mərkəzi, Şimali və Cənubi Amerika, 19%-i isə Afrika, Mərkəzi və Şərqi Avropa, MDB ölkələri, Asiya – Sakit

okean, Qərbi Avropa regionu ölkələrinin payına düşür. Azərbaycan da karbohidrogen ehtiyatı ilə zəngindir.

Hazırda dünyada 65 mindən çox neft və qaz yatağı var və 97 ölkədə neft hasil olunur. Bu yataqlardan 932 neft və qaz yatağı gigant yataqlara aiddir [1]. Bu yataqlar karbohidrogen ehtiyatına görə bir-birindən fərqlənirlər. Beynəlxalq klassifikasiyaya (ANİ) əsasən neft yataqları neft ehtiyatına əsasən aşağıdakı növlərə bölünür: xırda -10 mln.t-a qədər; orta – 10-100 mln. t; iri – 100-1000 mln. t; gigant – 1-5 mlrd t; supergigant yataqlar – 5 mlrd.t-dan çox neft ehtiyatı olur.

Dünyada ən böyük neft yataqlarına Səudiyyə Ərəbistanının Qavar yatağı və Küveytin Burqan yatağını göstərmək olar. Bu yataqların balans ehtiyatları 60 milyard barel (təxminən 8,2 milyard ton) həcmində qiymətləndirilir. Qafar yatağı. 280 ilə 30 km (174 ilə 19 mil) arasında olan bu ərazi, dünyanın ən böyük şərti neft yatağıdır [2] və Səudiyyə Ərəbistanının 2018-ci ilədək məcmu neft hasilatının təxminən üçdə birini təşkil edir. Burgan neft yatağının isə bərpa edilə bilən neft ehtiyatı 66 ilə 75 milyard barel arasında təbii qaz ehtiyatı isə 70 trilyon kub fut kimi qiymətləndirilmişdir [3].

Dünyada olan 29 supergigant neft yataqlarından biri də Rusiyada yerləşən Samotlor yatağında bütün inkişaf dövrü ərzində ümumilikdə 17.000-dən çox quyu inşa edilmiş və 2.6 milyard ton neft hasil edilmişdir [4].

Dünya neft ehtiyatının 24 gigant və bir supergigant yatağı ABŞ-ın payına düşür. Şimali Amerikadakı ən böyük neft yatağı Pudra-bəy yatağının gündəlik neft hasilatı 250.000million barreldir.

Beynəlxalq Enerji Agentliyinin məlumatına əsasən, 2020-cü ildə ən çox neft hasil edən ölkələr sırasına Venesuela (302,809 mln. t) Səudiyyə Ərəbistanı (267 mln. t), Kanada (167,896mln. t), İran (155,600 mln. t), İraq (145 mln. t), Küveyt (104 mln. t), Birləşmiş Ərəb Əmirliyi (98,630 mln. t) Rusiya (80,000 mln. t) və s. aiddir.

Neft resursları bol olan ölkələri ehtiyatlarının miqdarına görə 4 qrupda toplamaq olar.

Birinci qrupa Küveyt, BƏƏ və Səudiyyə Ərəbistanı daxildir ki, bu ölkələr üzrə ümumi neft ehtiyatı 61,7 mlrd. t, təbii qaz ehtiyatı isə 12, 8 trln. m<sup>3</sup>-dir.

İkinci qrupa İraq, Rusiya, Azərbaycan, Türkmənistan, Norveç daxildir ki, bu ölkələr üzrə neft ehtiyatı təxminən 30 mlrd. t, təbii qaz ehtiyatı isə 60 trln. m<sup>3</sup>-dir.

Üçüncü qrupa – Meksika, Özbəkistan, Nigeriya, Kanada, ABŞ, Böyük Britaniya (ümumi neft ehtiyatı təxminən 16 mlrd. t, təbii qaz ehtiyatı isə 16 trln. m<sup>3</sup>-dir).

Dördüncü qrupa isə İndoneziya, Braziliya, Peru, Çini daxil etmək olar (ümumi neft ehtiyatı təxminən 5 mlrd. t təbii qaz ehtiyatı isə 4 trln. m<sup>3</sup>-dir) [5].

Azərbaycan da zəngin neft-qaz ehtiyatına malikdir. Bu ehtiyatların əsas hissəsi Xəzərin Azərbaycan sektorunda yerləşir.

Azərbaycanda da neft sənayesinin inkişafının əsas perspektivləri Xəzər dənizi strukturları və yataqlarının mənimsənilməsi ilə əlaqədardır.

Xəzərin zəngin neft və qaz yataqlarının strukturları geofiziki-geoloji üsullarla aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, dənizin 80-350 m dərinliyində açılan iri yataqlar 750 mln. t neft və 200 mlrd. m<sup>3</sup> qaz ehtiyatına malikdirlər ki, bu da 2012-ci ildən 2115-ci ilə kimi respublika yanacaq-enerji kompleksinin tələbatını ödəmək üçün yetərlidir.

Dəniz neft və qaz yataqlarının işlənməsini şərti olaraq 4 dövrə bölmək olar.

1. Birinci dövrdə (1904-1922-ci illər) dənizdə neft Artyom (Pirallahı) adasında hasil edilib.
2. İkinci dövrdə (1923-1948-ci illər) Bakının Bibiheybət rayonu ərazisində dənizin müəyyən bir hissəsini qurutmaqla 5№-li quyunun qazılıb istismara verilməsi ilə başlayır.
3. Üçüncü dövr (1949-1962-ci illər) yeni qaz və neft yataqlarının geniş iqyaslı axtarışı və kəşfiyyatı ilə bağlıdır. Bu axtarışlar nəticəsində böyük neft ehtiyatına malik Neft Daşları yatağı kəşf edilir.
4. Dördüncü dövrdə (1963-cü ildən indiyə kimi) dənizin 200 m-dən dərinliyində və 3500-6500 m qatlı (təbəqəli) neft yataqları öyrənilib. Buna misal olaraq, Səngəçal-dəniz,

Duvannı-dəniz, Xərə-Zirə-dəniz (1969-cu il), Abşeron küpəsi (1971-ci il), Cənub (1970-ci il), Həzi Aslanov (1972-ci il), Palçıq təpəsi (1974-cü il), Bulla-dəniz (1975-ci il), Bahar (1979-cu il), Günəşli (1980-ci il), Ələt-dəniz (1986-cı il), 28 May (1998-ci il), Çıraq (1997-ci il), Şah-dəniz (1996-cı il) və s. yataqları misal göstərmək olar.

Neft hasilatının azalma təhlükəsini nəzərə alaraq ,böyük neft-qaz ehtiyatı olan dənizin dərin qatlarında axtarış işləri aparılır və qısa müddət ərzində suyun 100-300m dərinliyində Günəşli, Çıraq,Azəri və Kəpəz yataqları kəşf edilir.

1993-cu il il iyul ayında Azəri, Çıraq, Şah-dəniz, dərinsulu Günəşli yataqlarının işlənməsi üçün AMOKO, Yunokal, Mak-Dermott (ABŞ), Britiş Petroleum və Pemko(Böyük Britaniya), Statoil(Norvegiya), Penzoil(ABŞ) xarici neft şirkətləri daxil olan beynəlxalq konsorsium yaradılır.20 sentyabr 1994-cü ildə isə Azəri, Çıraq, Günəşli yataqlarının birgə işlənməsinə dair “Əsrin müqaviləsi” bağlanır.

Hazırda neft yataqlarının birgə işlənməsi üzrə 35 şirkətlə 21 saziş mövcuddur.

Azərbaycan həm Xəzər dənizində, həm də quruda böyük həcmdə neft və təbii qaz ehtiyatlarına malikdir.

Quruda yerləşən neft yataqlarının ehtiyatı tükəndikcə, Xəzər dənizi neft və qaz ehtiyatı ilə zəngin olduğundan buradakı neft-qaz strukturlarına olan maraq artır. Bu regionda neft və qaz ehtiyatı 51,2-57,1 mlrd. t ş.y. təşkil edir .

#### **Ədəbiyyat**

- 1 Halbouty M. (2001). “Giant Oil and Gas Fields of Decade 1990-2000: An Introduction”. Retrieved December 13. 2007. 133.
- 2 Louise Durham (January 2005). *"The Elephant of All Elephants"*. *AAPG Explorer*. Archived from the original on March 2, 2006
- 3 The Great Burgan Field, Kuwait by Rasoul Sorkhabi, GeoExpro Volume 9, Issue 1, 2012
- 4 *"TNK-BP's Samotlor Field Declared the World's Sixth Biggest"*. OilVoice. 22 August 2009. Retrieved 14 June 2010.
- 5 Nərimanov A.A. // Caspian Energy. 2000. №2(5). S. 66-68.

### **SİNTETİK NEFT TURŞULARININ AMİDOAMİNLƏRİ VƏ M-8B (AVTOL) MÜHƏRRİK YAĞI ƏSASINDA HAZIRLANMIŞ KOMPOZİSİYALARIN YOL BİTUMUNA AŞQAR KİMİ TƏDQIQI**

*Əfəndiyeva L.M., Əliyeva L.İ., Musalı V.X., Nəsimova G.Q., Əsgərova S.Y., Abbasov V.M*

AMEA Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı şəhəri  
e-mail: [efendiyevalm7@gmail.com](mailto:efendiyevalm7@gmail.com)

**Açar sözlər:** sintetik neft turşuları, polietilenpoliaminlər, amidoaminlər, mühərrik yağları, yol bitumları, aşqarlar

Hazırda dünyanın inkişaf etmiş ölkələrində yol tikintisində bitumlar geniş istifadə olunur [1]. Modifikasiya olunmamış və ya xüsusi əlavələr qatılmamış bitum istifadəsi ilə tikilən yollarda köhnəlmə və dağılma prosesi sürətlə gedir. Aşağı keyfiyyətli bitum yol örtüyünün istismar müddətini xeyli azaldır. Bunun əsas səbəblərindən biri bitumun çınqıla və digər dolduruculara adgeziyasının çox zəif olmasıdır. Beləliklə, bitumun keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq üçün əsas şərtlər: onun birləşdirici material kimi adgeziya xassəsinin yüksək olması, həmçinin aşağı temperaturlarda çatlara qarşı davamlılığı təmin etmək üçün plastiklik intervalının genişlənməsi, plastiki deformasiyaların əmələ gəlmə davamlılığı, yüksək temperatur intervalında xassələrinin stabilliyidir. Səthi-aktiv maddələrin (SAM) əsas

xüsusiyyətlərindən biri SAM molekullarının maddənin səthinə məhkəm yapışa bilməsidir, belə ki, bu molekullar səth tərəfindən adsorbsiya olunaraq, nazik təbəqə əmələ gətirir [2]. Bu baxımdan bitumların çınqıla yapışma qabiliyyətini, yəni adgeziya qabiliyyətini yaxşılaşdırmaq məqsədi ilə bir çox adgeziya aşqarlarından istifadə edilir. Bu məqsədlə kationaktiv səthi-aktiv maddələr – amidoaminlər, imidazolinlər, amin birləşmələri və onların duzları daha çox istifadə edilir [3]. Yol bitumları üçün aşqarların yaradılmasının aktual problem olmasını nəzərə alaraq, təqdim olunmuş işin əsas məqsədi sintetik neft turşuları (SNT) və polietilenpoliamin (PEPA) əsasında müxtəlif mol nisbətində amidoaminlərin sintez etmək, onların müxtəlif mineral yağlarla kompozisiyalarını hazırlamaq və həmin kompozisiyalardan yol bitumları üçün yüksək keyfiyyətli aşqarlar kimi istifadə etməkdir.

Bu baxımdan SNT və PEPA əsasında (1:1÷1:6 mol nisbətində) alınmış amidoaminlər və M-8B (Avtol) mühərrik yağ ilə müxtəlif qatılıqlarda kompozisiyalar hazırlanmış və bu kompozisiyalar bituma aşqar kimi müəyyən faiz miqdarında (0,4 və 0,6%) əlavə olunmaqla tədqiqat işləri aparılmışdır.

Yol bitumunun keyfiyyət göstəricilərini yaxşılaşdırmaq məqsədilə xammal olaraq, Azərbaycan neftləri qarışığının 185-330°C-də qaynayan fraksiyasından ayrılmış naften-parafin karbohidrogenlərinin maye fazada havanın oksigeni ilə keçid metal duzlarının katalitik iştirakı ilə oksidləşməsindən alınmış sintetik neft turşuları (SNT) götürülmüşdür [4]. Sintez edilmiş SNT və PEPA-nın müxtəlif mol nisbətində qarışığından (SNT:PEPA = 1:1÷6:1) istifadə edilərək məlum metodika üzrə amidoaminlər alınmışdır. Sintez edilmiş amidoaminlərin M-8B (Avtol) mühərrik yağ ilə müxtəlif faiz nisbətində (95-15%) kompozisiyaları hazırlanmışdır.

Yol bitumunun keyfiyyət göstəricilərini yaxşılaşdırmaq məqsədi ilə, xammal olaraq SNT-dən, PEPA-dan istifadə olunmaqla sintez olunmuş müxtəlif tərkibli (SNT:PEPA = 1:1 ÷6:1 mol nisbətində) amidoaminlərin M-8B mühərrik yağı ilə müxtəlif qatılıqlarda kompozisiyalarının 0,4 və 0,6 % miqdarında yol bitumuna əlavə olunması ilə alınan nəticələr cədvəldə verilmişdir.

#### Cədvəl 1.

SNTvə PEPA əsasında sintez olunmuş amidoaminlərin M-8B mühərrik yağı ilə kompozisiyalarının 0,4% miqdarda yol bitumuna əlavə olunması ilə keyfiyyət göstəriciləri

№	Sintez olunmuş aşqarların yol bitumuna əlavəsi	Yumşalma temp., °C	İynə batma dərinliyi, 25°C-də	Dartılma, sm	Kövrəklik temperaturu, °C	Adgeziya Balla
				25°C		
1	Yol bitumu	48	48	75	-18	3
2	A-1 95%+ Avtol yağı 5%	48,1	48	50	-18	1
3	A-1 90% +Avtol yağı 10%	47,8	49	57	-20	1
4	A-1 85%+ Avtol yağı 15%	47,5	50	47	-22	1
5	A-2 95%+ Avtol yağı 5%	48	48	62	-21	1
6	A-2 90% +Avtol yağı 10%	47,6	50	65	-22	1
7	A-2 85%+ Avtol yağı 15%	47,4	50	60	-24	1
8	A-3 95%+ Avtol yağı 5%	47,5	49	71	-22	1
9	A-3 90% +Avtol yağı 10%	47,3	50	78	-23	1
10	A-3 85%+ Avtol yağı	46,8	51	67	-25	1

	15%					
11	A-4 95%+ Avtol yağı 5%	47,6	48	82	-21	1
12	A-4 90% +Avtol yağı 10%	47,2	49	92	-23	1
13	A-4 85%+ Avtol yağı 15%	47	50	70	-26	1
14	A-5 95%+ Avtol yağı 5%	47,1	49	90	-23	1
15	A-5 90% +Avtol yağı 10%	47	50	95	-25	1
16	A-5 85%+ Avtol yağı 15%	46,6	51	86	-26	1
17	A-6 95%+ Avtol yağı 5%	47	50	64	-21	1
18	A-6 90% +Avtol yağı 10%	46,8	51	70	-23	1
19	A-6 85%+ Avtol yağı 15%	46,3	52	60	-25	1

Cədvəl 1-ə əsasən qeyd etmək olar ki, ən yaxşı aşqar effekti 12, 14, 15, 16-cı nümunələr ilə əldə olunur, yəni SNT:PEPA = 5:1 və 4:1 mol nisbətlərində götürüldükdə alınmış amidoamin və M-8B (Avtol) mühərrik yağı əsasında 5÷15% qatılıqlarda hazırlanmış kompozisiyalar bitumun istismar xassələrini digər nümunələrə nisbətən daha çox yaxşılaşdırır. SNTvə PEPA əsasında (1:1÷1:6 mol nisbətində) sintez olunmuş amidoaminlərin və M-8B (Avtol) mühərrik yağı ilə kompozisiyalarının 0,6% miqdarında yol bitumuna əlavə olunması zamanı qatılığın artması ilə bitumun keyfiyyət göstəriciləri daha da yüksəlir. Belə ki, bu zaman yüksək aşqar effekti verən nümunələrin sayı daha çox olur.

Deyilənləri nəzərə alaraq qeyd etmək olar ki, bütün sintez olunmuş birləşmələrin az miqdarda yol bitumuna əlavə olunması bitumun adgeziyasını 3 baldan 1 bala qədər dəyişmişdir.

#### Ədəbiyyat

1. Səmədova F.İ., Allahverdiyev Ə.Ə. Azərbaycanın parafinli neft qudronlarından yol bitumunun alınması // Neft emalı və neft kimyası jurnalı, 2008, № 5, s. 43-47
2. Платонов А.П., Литвиненко Л.Р., Рахимова И.А. Применение активных добавок при производстве окисленных битумов // Автомобильные дороги. - 1992. - №4. - С. 10-12
3. Охотникова Е.С., Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М. и др. Влияние свойств олефиновых полимеров на качество модифицированных битумов // Нефтепереработка и Нефтехимия, 2010, № 11, с.35-39
4. Abbasov V.M., Aliyeva L.I., Afandiyeva L.M. et all. Aerobic oxidation of naphthene-paraffinic hydrocarbons of petroleum in the presence of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by transition metals // Processes of petrochemistry and oil-refining (PPOR), 2020, V.21, №1 (65), p. 80-89

### **SİNTETİK NEFT TURŞULARININ AMİDOAMİNLƏRİ VƏ M-8B (AVTOL) MÜHƏRRİK YAĞI ƏSASINDA HAZIRLANMIŞ KOMPOZİSİYALARIN YOL BİTUMUNA AŞQAR KİMİ TƏDQIQI**

*Əfəndiyeva L.M., Əliyeva L.İ., Musalı V.X., Nəsimova G.Q., Əsgərova S.Y., Abbasov V.M.*

Sintetik neft turşuları (SNT) və polietilenpoliaminlər (PEPA) əsasında (1:1-6:1 mol nisbətlərində) amidoaminlər sintez edilmişdir. Sintez edilmiş amidoaminlərin M-8B mühərrik yağı ilə müxtəlif faiz nisbətlərində (95-15%) kompozisiyaları hazırlanmışdır. Yol bitumunun keyfiyyət göstəricilərini yaxşılaşdırmaq məqsədi ilə həmin kompozisiyalardan yol bitumları

üçün yüksək keyfiyyətli aşqarlar kimi istifadə edilmişdir. Bu məqsədlə hazırlanmış kompozisiyalar 0,4% və 0,6% miqdarında bituma əlavə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, həmin kompozisiyaların az miqdarda bituma əlavə olunması adgeziyanı 3 baldan 1 bala qədər dəyişir. Bitumun keyfiyyət göstəricilərinə əsasən qeyd etmək olar ki, SNТ:PEPA = 5:1 mol nisbətində götürükdə alınmış amidoamin və M-8B mühərrik yağı əsasında 5÷15% qatılıqlarda hazırlanmış kompozisiyalar bituma 0,4% mə 0,6% əlavə edildikdə nəticələr daha yüksək olur.

## АННОТАЦИЯ

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ АМИДОАМИНОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ И М-8В (АВТОЛ) МОТОРНОГО МАСЛА В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К ДОРОЖНОМУ БИТУМУ

*Эфендиева Л.М. Алиева Л.И., Мусалы В.Х., Насибова Г.Г., Аскерова С. Я., Аббасов В.М.*

Были синтезированы амидоамины на основе синтетических нефтяных кислот (СНК) и полиэтиленполиамина (ПЭПА) в мольном соотношении (1:1-6:1). Были приготовлены композиции на основе амидоаминов и моторного масла М-8В в различных процентных соотношениях (95-15%). С целью улучшения показателей качества дорожного битума эти композиции были использованы в качестве высококачественных присадок к дорожному битуму. С этой целью, приготовленные композиции в количестве 0,4% и 0,6% были добавлены к битуму. Установлено, что добавление к битуму малых количеств этих композиций изменяет адгезию с 3 до 1 бала. Ссылаясь на показатели качества битума можно отметить, что при добавлении 0,4% и 0,6% приготовленных композиций на основе синтезированных амидоаминов при соотношении СНК:ПЭПА = 5:1моль и моторного масла М-8В с концентрациями 5÷15% к битуму результаты улучшаются.

## ABSTRACT

### STUDY OF COMPOSITIONS OF SYNTHETIC PETROLEUM ACIDS BASED ON AMIDOAMINES AND M-8B (AVTOL) MOTOR OIL AS ADDITIVES TO ROAD BITUMEN

*Afandiyeva L.M., Aliyeva L.I., Musali V.X., Nasibova G.Q., Askerova S.Y., Abbasov V.M.*

Amidoamines were synthesized based on synthetic petroleum acids (PEPA) and polyethylene polyamine (PEPA) in a molar ratio (1: 1-6 :1). Compositions of a mixture of synthesized acids and motor oil M-8B in various percentages (95-15%) were prepared. In order to improve the quality indicators of road bitumen, these compositions were used as high quality additives to road bitumen. For this purpose, the prepared compositions in the amount of 0.4% and 0.6% were added to the bitumen. It was found that the addition of small amounts of these compositions to bitumen changes the adhesion from 3 to 1 point. Referring to the quality indicators of bitumen, it can be noted that adding 0.4% of the prepared compositions based on synthesized amidoamines at a SNK: PEPA ratio of 5:1 mol and M-8B motor oil with concentrations of 5 ÷ 15% the results are increasing.



# SYNTHESIS AND SURFACE TENSION OF NEW SURFACTANTS BASED ON MYRISTIC ACID AND DIETHYLENE TRIAMINE

*Zarbaliyeva I.A. Nabiyeva H.T. Alimova A. N.*

Y.H.Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

**Keywords:** surfactants, myristic acid, diethylene triamine, surface tension

## Abstract

In this research work one of the most important components using as cleaning agent for oil spills have been synthesized and studied. The salts have been produced using myristic acid and diethylene triamine at different mole ratios. The reaction schemes and conditions have been given. The structure of the salts have been confirmed using IR-, NMR- and UV-spectrometers. The surface activity parameters of the salts have been learned comparatively and at the end analyzing the parameters separately final recommendations have been given about application areas.

## Xülasə

Bu tədqiqat işində neft dağılmaları zamanı vacib olan ən önəmli neftiyyəci maddələr sintez olunmuş və öyrənilmişdir. Miristin turşusu və dietilen triamindən istifadə edərək müxtəlif nisbətlərdə duzlar alınmışdır. Reaksiyanın sxemi və şəraiti verilmişdir. Duzların quruluşu İQ-, NMR- və UB- spektrometrlərlə təsdiqlənmişdir. Duzların səthi aktivlik parametrləri müqayisəli şəkildə öyrənilmiş və parameterlərin analizi nəticəsində tətbiq sahələri ilə bağlı son təkliflər verilmişdir.

## Аннотация

В этой исследовательской работе были синтезированы и изучены один из важнейших компонентов, используемых в качестве очищающего средства от разливов нефти. Соли были получены с использованием миристиновой кислоты и диэтилентриамин в различных мольных соотношениях. Приведены схемы и условия реакций. Структура солей подтверждена с помощью ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопического метода. Параметры поверхностной активных солей были сравнительно изучены и, анализируя параметры были предложены в различных областях применения.

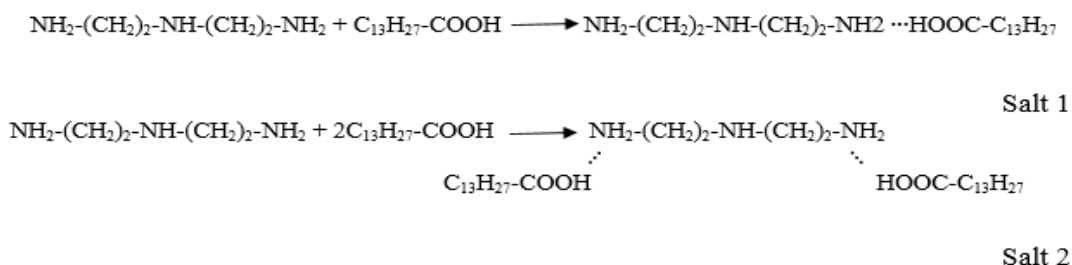
## Introduction

Substances such as short-chain greasy acids and alcohol are solvent in both water and oil (e.g. paraffin hydrocarbon) solvents. The hydrocarbon portion of the particle is dependable for its solubility in oil, whereas the polar -COOH has adequate partiality for water to drag a short-length non-polar hydrocarbon chain into fluid arrangement with it [4, p.6-14]. The circular portion of the particles speaks to the hydrophilic polar head gather and the wayward portion speaks to the non-polar hydrocarbon chain. Surfactants also known as surface-active compounds are amphipathic and amphiphilic particles comprised of a nonpolar hydrophobic portion, which is joined to a polar or ionic portion (hydrophilic) [1,p.3-48]. Surfactants lower the surface and interfacial pressure between two media since of their particular characteristics. At the interface, surfactants align themselves so that the hydrophobic part is in air (or oil) and hydrophilic part in water. [2,p.14-19]. There are diverse application areas of surfactants. This is explained with the important ability of surfactant. Researchers have gotten important comes about from utilizing greasy corrosive and amines as reactants [3,p.24-34]. The show work is devoted to obtainment and consider of unused surfactants based on myristic acid and diethylene triamine.

## Experimental Part

Myristic acid diethylene triamine was carried out at 75-80°C during 10-11 hours at equimolar ratio. The other salt was obtained at 2:1 ratio of myristic acid and diethylene triamine. The reaction continued 10-11 hours at 70-85 °C. The final product at equimolar ratio was whitish and like frozen fatty oil while for the second product it was light orange and also like frozen fatty oil.

The reaction mechanisms are as below:



The first product is more soluble in water at room temperature than the second one.

Surface tension ( $\gamma$ ) values were determined by using a KSV Sigma 702 tensiometer (Finland). Different concentrated solutions between 0.0002-0.006 mol/l approximately have been prepared and surface tension of them have been measured at water-air border.

## Results and Discussion

One of the most important properties of surfactant are surface-activity. This property has been learned using Tensiometer. The solutions of different concentrations have been analyzed and the graph of  $\gamma$  (surface activity) versus  $c$  (concentration) have been plotted in Figure 1. Besides that the surface activity parameters have been calculated.

Critical Micelle Concentrations (CMC) of the obtained salts were determined as  $0.75 \cdot 10^{-4}$  and  $1.51 \cdot 10^{-4}$  mol/l respectively. Besides that,  $\gamma_{CMC}$ , surface pressure ( $\pi_{CMC}$ ),  $C_{20}$  (the concentration for decrement of  $\gamma$  by 20 mN/m), adsorption efficiency ( $pC_{20} = -\log C_{20}$ ), as well as  $CMC/C_{20}$  (interfacial activity) parameters of obtained surfactants were determined. Maximum surface excess concentration ( $\Gamma_{max}$ ) and minimum area of one surfactant molecule at water-air border ( $A_{min}$ ) were calculated using the given equations.

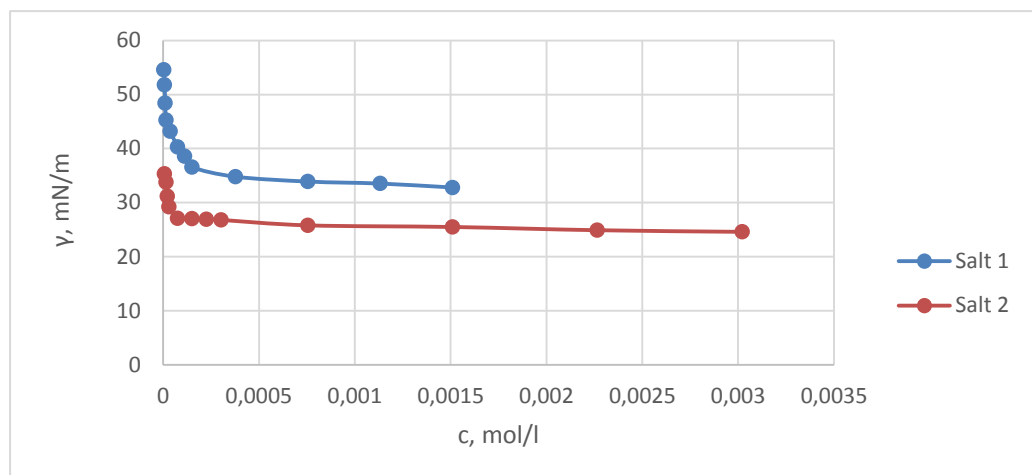
$$\Gamma_{max} = \frac{1}{n * R * T} * \lim_{c \rightarrow CMC} \frac{d\gamma}{d \ln c}$$

where  $n$  is the number of dissociated ions which is 2 and 3 respectively for Salt 1 and Salt 2,  $R$  is universal gas constant (8.314 J/mol\*K) and  $T$  is absolute temperature;

$$A_{min} = \frac{10^{16}}{N_A * \Gamma_{max}}$$

Surface activity parameters for two salts are shown in Table 1.

**Figure 1.** Surface tension at water-air interface versus concentration of the obtained salts at 20°C



**Table 1.**

Surface activity parameters of the synthesized surfactants

Surfactant	CMC*10 <sup>4</sup> (mol/L)	$\gamma_{CMC}$ (mN,m)	$\pi_{CMC}$ (mN,m)	C <sub>20</sub> *10 <sup>4</sup> (mol/L)	pC <sub>20</sub>	CMC/ C <sub>20</sub>	$\Gamma_{max}$ *10 <sup>10</sup> (mol/cm <sup>2</sup> )	A <sub>min</sub> *10 <sup>2</sup> (nm <sup>2</sup> )
Salt 1 (20°C)	0.75	25.84	46.54	0.040	4.12	18.83	0.74	225.77
Salt 2 (20°C)	1.51	28.37	44.01	0.076	3.82	20	0.67	248.23

Analyzing the parameters included in the table above Salt 1 has higher CMC and while Salt 2 has larger surface area of one molecule. This can be explained with the different solubility characteristics. It is valuable to note that surface tension of Salt 2 can be measured at higher temperature at which this product shows better solubility property.

#### References:

1. Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena, 3<sup>rd</sup> Edn. New York: John Wiley and Sons, Inc. 2004, 444 pp.
2. Z.H. Asadov, H.T. Nabyeva. Synthesis and study of new surfactants based on oleic acid and diethyl triamine. Magyar Tudomány Journal, 2020 No 39, p. 14-19
3. Zarbaliyeva I.A. Modifications of Undecanoic Acid with Propylene Oxide, Orthophosphoric Acid and Ethanolamines // Chemical Problems, 2017, # 2, p. 192-200
4. Asadov Z.H., Tantawy A.H., Zarbaliyeva I.A. et al. Petroleum-Collecting and Dispersing Complexes Based on Oleic acid and Nitrogenous Compounds As Surface-Active Agents for Removing Thin Petroleum Films from Water Surface // Journal of Oleo Science, 2012, V. 61, 11, p. 621-630.

## VAKUUM QAZOYLUNUN HİDROKREKİNGİ PROSESİNƏ TƏZYİQİN TƏSİRİNİN TƏDQIQI

*Muxtarova G.S., Quliyeva R.A., Qasımova Z.Ə., Hüseynova R.İ.*

AMEA Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı şəhəri  
E-mail: [gulbenizmuxtarova@yahoo.com](mailto:gulbenizmuxtarova@yahoo.com)

**Açar sözlər:** vakuum qazoylu, hidrokrekinq, dizel fraksiyası, alümosilikat katalizatoru, hidrokükürdsüzləşmə.

**Key words:** vacuum gasoil, hydrocracking, diesel fraction, alumosilicate catalyst, hydrodesulfurization.

**Ключевые слова:** вакуумный газойль, гидрокрекинг, дизельная фракция, алюмосиликатный катализатор, гидрообессеривание.

Neft emalı sənayesində daha ağır və yüksək miqdarda kükürdə malik neftlərin emala cəlb olunması ilə neftin emal dərinliyinin artırılması və ixrac olunan neft məhsullarının keyfiyyətinin yüksəldilməsi əsas məsələlərdən biri olaraq qalır. Ağır neft xammalın hidrokrekinq neft emli sənayesinin göstərilən tələblərini ödəyir ki, bu da hidrokrekinq prosesinin gücünün artmasına səbəb olur. Məsələn, Rusiya FR-ə məxsus neft emalı şirkətləri 2020-ci ilədək 10 hidrokrekinq qurğusunun istifadəyə verilməsini layihələşdirmişdir [1]. Hidrokrekinq prosesləri arasında yüksək keyfiyyətə və onlara olan yüksək tələbata görə kerosin və dizel fraksiyalarının əsas məhsul qismində alınmasına istiqamətlənmiş proseslər daha çox maraq kəsb edir. Hidrokrekinq proseslərhəm reagent və məhsul axınının təşkili, həm də prosesin şəraiti və ona uyğun olaraq istifadə edilən katalizatorların xüsusiyyətlərinə görə fərqlənir. Məsələn, birmərhələli hidrokrekinq prosesində yalnız hidrogen sulfidinə dözümlü katalizatorlardan istifadə etmək mümkündür, yenidən istifadə variantlı hallarda isə kütləvi polinaften molekulları, xüsusilə politsiklik kondensləşmiş aromatik birləşmələrin çevrilməsini təmin edən katalizatorlardan istifadə etmək vacibdir, belə ki, əks halda bu birləşmələrin resirkulyasiya edən qalıqda yığılı baş verəcək, bu da konversiyanın azalmasına, katalizatorların işləmə müddətinin düşməsinə və hətta qurğunun sıradan çıxmasına səbəb ola bilər [2,3]. İstənilən variantlı hidrokrekinq zamanı arzu olunmaz qarışıqlardan təmizlənməsi üçün xammal ilk növbədə qoruyucu təbəqənin katalizatorları üzərindən keçirilir, sonra hidrotəmizlənməyə məruz edilir və yalnız bundan sonra hidrokrekinq olunur.

Hesab edilir ki, hidrokrekinq katalizatorlarında krekinq funksiyasını daşıyıcının turşu mərkəzləri yerinə yetirir. Lakin [7-8] işlərində turşu mərkəzlərinin sulfid komponentlərinin hissəcikləri üzərində də mövcud ola bilməsi vurğulanmışdır. [8] işində göstərilmişdir ki, WS<sub>2</sub>/Beta katalizatorlarında volframın miqdarının artması ilə güclü turşu mərkəzlərinin miqdarı, eyni zamanda oksigenin udulması və hidrokrekinq zamanı kumenin aktivliyi maksimumdan keçir (tərkibdə 17% W olması zamanı). Müşahidə edilən asılılıq belə izah edilmişdir ki, volframın Beta seoliti üzərinə çəkilməsi seolite məxsus turşu mərkəzlərinin miqdarının azalmasına, eyni zamanda WS<sub>2</sub> ilə bağlı olan turşu qruplarının yaranmasına da səbəb olur, bu qruplar hidrogen mühitində formalaşan – SH qruplarına aid edilir. Bundan əlavə, katalizatorun sulfid komponenti üzərində krekinqin dolaylı sübutları, anilin iştirakı ilə NiW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoru üzərində dekanın hidrokrekinq ilə göstərilmişdir [9].

Təqdim edilən məqalədə görülən işin məqsədi Bakı neftlərindən alınan vakuum qazoylunun laboratoriyada modifikasiya edilmiş Ni, Mo tərkibli alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqini apararaq, ekoloji təmiz dizel yanacağı və katalitik krekinq prosesi üçün yüksəkkeyfiyyətli xammal almaqdır. Vakuum qazoylunun hidrokrekinq 3-8 MPa təzyiq, 400-450 °C temperatur intervalında, həcmi sürət 0,7-2,0 saat<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>: xammal 1000 l/l, reaktorunun həcmi 200 ml olan axar tipli Macar qurğusunda aparılmışdır. Prosesdən alınan hidrogenizat atmosfer-vakuum qurğusunda qovularaq benzin (q.b.-200 °C), dizel fraksiyası (200-360 °C) və qalığa > 360 °C ayrılaraq hər bir fraksiya ayrı-ayrılıqda tədqiq edilmişdir.

Ni və Mo metallarıyla modifikasiya edilmiş alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə vakuüm qazoylunun hidrokrekinq prosesinə təzyiqin təsiri tədqiq edilmişdir. Təzyiqin hidrokrekinq prosesinə təsiri 3-8 MPaintervalında öyrənilmişdir. Alınan nəticələrin analizi göstərir ki, hidrokrekinq prosesində təzyiqin azalması xammalın parçalanma, hidrokükürdsüzləşmə və hidrogenləşmə dərinliyində azalmaya səbəb olur. Beləliklə, təzyiq 8 ilə 3 MPa arasında dəyişdikdə, hidrogenolizin tərkibində kükürd birləşmələrinin çevrilmə dərəcəsidəki dəyişikliklər aralığı 94.5-92% -dir, bu da çevrilmənin aşağı dərəcəsində belə hidrogenizatsiyadakı kükürlü birləşmələrin miqdarında lazımi azalmanı təmin edir. Təzyiqin azalması xammalın parçalanma dərinliyinə daha əhəmiyyətli təsir göstərir.

Başlanğıc xammalın tərkib hissələrinin hidrogenləşmə dərinliyinə təzyiqin azalmasının təsiri daha çox özünü göstərir: belə ki, prosesi 3 MPa təzyiq altında aparıldıqda hidrogenizatsiyanın tərkibində aromatik karbohidrogenlərin konsentrasiyasını əks etdirən sulfatlaşan karbohidrogenlərin miqdarı, 8 MPa təzyiqdə aparılan proseslə müqayisədə ~% 9 həcmində artır.

Təzyiqin vakuüm qazoylunun hidrokrekinq prosesinə təsirinə nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, təzyiq 3 MPa-dan 5 MPa-ya qədər artdıqda dizel fraksiyasının çıxımı 35 %-dən 44% kütləyə qədər artır. Təzyiqin sonrakı 5 MPa-dan 8 MPa-ya artımı dizel fraksiyasının çıxımının 48%-dək artmasına səbəb olur. Yəni cəmi 4 % artım müşahidə olunur. Təzyiqin 5 MPa-dan 8MPa-ya artırılması kapital xərclərinin nisbətən artmasına səbəb olduğu üçün hidrokrekinq prosesini 5 MPa-da aparılması məqsədəuyğun hesab edilmişdir.

Beləliklə, Bakı neftləri qarışığından alınan vakuüm qazoylunun Ni, Mo metalları ilə modifikasiya edilmiş alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqindən 44-48% kütlə dizel fraksiyasının və katalitik krekekinq prosesi üçün xammalın alınmasının mümkünlüyü göstərilmişdir.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Хавкин В.А., Гуляева. Л.А. Перспективы развития процесса гидрокрекинга на НПЗ России. Нефтепереработка и Нефтехимия, 2016, № 2, с.8-15
2. Dijk A., Vries A. F., Stork W. H. J. at all Evaluation of hydrocracking catalysts in recycle tests. Catalysis Today, 1991, Vol. 11, pp. 129-139
3. Morel F., Bonnardot J., Benazzi E. Hydrocracking solutions squeeze more ULSD from heavy ends. Hydrocarbon processing, 2009, Vol. 12, pp. 79-87
4. Speight J. G. Hydrocracking. The Refinery of the Future, Copyright © 2010, Elsevier Inc. 2011, 416p
5. Bricker M., Thakkar V., Petri J. Hydrocracking in Petroleum Processing. Handbook of Petroleum Processing, Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2014, pp. 1–35
6. Halacheva T., Navaa R., Dimitrov L. Catalytic activity of (P)NiMo/Ti-HMS and (P)NiW/TiHMS catalysts in the hydrogenation of naphthalene. Applied Catalysis, 1998, Vol. 169, pp. 111–117
7. Breysse M., Berhault G., Kasztelan S. at all. New aspects of catalytic functions on sulfide catalysts. Catalysis Today, 2001, Vol. 66, pp. 15-22
8. Kumaran G. M., Garg S., Kumar M. at all. Origin of Hydrocracking Functionality in beta-Zeolite-Supported Tungsten Catalysts. Energy & Fuels, 2006, Vol. 20, pp. 2308-2313
9. Roussel M., Lemberton J.-L., Guisnet M. at all. Mechanisms of n-decane hydrocracking on a sulfided NiW on silica-alumina catalyst. Journal of Catalysis, 2003, Vol. 218, pp. 427-437

#### VAKUUM QAZOYLUNUN HİDROKREKİNQİ PROSESİNƏ TƏZYİQİN TƏSİRİNİN TƏDQIQI

*Muxtarova G.S., Quliyeva R.A., Qasimova Z.Ə., Hüseynova R.İ.*

AMEA Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı şəhəri  
E-mail: [gulbenizmuxtarova@yahoo.com](mailto:gulbenizmuxtarova@yahoo.com)

Tezisdə Bakı neftləri qarışından alınan vakuüm qazoylunun Ni, Mo-lə modifikasiya edilmiş alümosilikat katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinq prosesinə təzyiqin təsirinin nəticələri verilmişdir. Təzyiqin hidrokrekinq prosesinə təsiri 3-8 MPa intervalında öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, təzyiq 3 MPa-dan 5 MPa-ya qədər artdıqda dizel fraksiyasının çıxımı 35 %-dən 44% kütləyə qədər artır. Təzyiqin sonrakı 5 MPa-dan 8 MPa-ya artımı dizel fraksiyasının çıxımının 48%-dək artmasına səbəb olur.

## **STUDY OF THE EFFECT OF PRESSURE ON THE HYDROCRACKING PROCESS OF VACUUM GASOIL**

*G.S. Mukhtarova, R.A. Guliyeva, Z.A. Gasimova, R.İ. Huseynova*

Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of ANAS  
Bakı, Khojalyav., 30, Az 1025  
E-mail: [gulbenizmuxtarova@yahoo.com](mailto:gulbenizmuxtarova@yahoo.com)

The article presents the results of the effect of pressure on the hydrocracking process of vacuum gas oil (obtained from Baku oils mixture) in the presence of aluminosilicate catalyst modified with Ni, Mo. The influence of pressure on hydrocracking process was studied at the range of 3-8 MPa. It was revealed that the yield of diesel fraction increases from 35 % to 44% wt. with growing of pressure from 3 MPa to 5 MPa. The output of diesel fraction grows to 48% with further increasing of pressure from 5 MPa to 8 MPa.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ**

*Мухтарова.Г.С., Кулиева.Р.А. Касумова.З.А., Гусейнова.Р.И.*

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева Национальной  
Академии Наук Азербайджана, г. Баку  
E-mail: [gulbenizmuxtarova@yahoo.com](mailto:gulbenizmuxtarova@yahoo.com)

В тезисе представлены результаты исследования влияния давления на процесс гидрокрекинга вакуумного газойля из смеси бакинских нефтей с участием алюмосиликатного катализатора, модифицированного Ni, Mo. Влияние давления на процесс гидрокрекинга исследовали в диапазоне 3-8 МПа. Было обнаружено, что при увеличении давления с 3 МПа до 5 МПа выход дизельной фракции увеличивается с 35% до 44% мас. Повышение давления со следующих 5 МПа до 8 МПа увеличивает выход дизельной фракции на 48%.

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ОКСИПРОПИЛИРОВАНИЯ ИМИДАЗОЛИНА НА ОСНОВЕ ДИСТИЛЛИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ И ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ**

*Мамедзаде Ф.А.*

Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева, г. Баку

**Ключевые слова:** оксид пропилена, имидазолин, поверхностно-активные соединения, олигомеризация

**Keywords:** propylene oxide, imidazoline, surfactants, oligomerization

### **Açar sözlər:** propilen oksidi, imidazolin, səthi-aktiv birləşmələr, oliqomerləşmə

Как известно, оксиалкилированные амины находят широкое применение в качестве антикоррозионных присадок к маслам и различным топливам, поверхностно-активных веществ, в фармацевтической промышленности, а также во многих отраслях народного хозяйства. Так например, маслорастворимые олигомеры фенольных соединений /фенола, п-алкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)фенолов/ и бензогуанамина (1,3-диамин-5-фенил-2,4,6-триазина) с оксидом пропилена, а также самого бензогуанамина с оксидом пропилена (ОП) [1, 2] рекомендуются в качестве присадок различного назначения в составе моторного и индустриального масел [3]: противоизносные, моющие, антимикробные, депрессорные, антиокислительные и т.д.

Годовой объем потребления оксиалкилированных аминов в мире по имеющимся данным [4] превышает 7 млн. тонн в год.

В частности, оксипропилированные амины успешно применяются для ликвидации тонких нефтяных плёнок с водной поверхности, являющихся последствием разливов нефти и нефтепродуктов [5-7]. Последствия подобных аварийных ситуаций при добыче и транспортировке нефти по водным поверхностям наносят большой вред, как морским организмам, так и здоровью людей. Серьёзные убытки терпит также и мировая экономика. По этой причине поиск новых веществ схожего состава, обладающих одновременно гидрофильными и гидрофобными группами в составе макромолекул, представляется актуальной проблемой.

Преследуя эту цель, были синтезированы продукты оксипропилирования имидазолина на основе дистиллированных нефтяных кислот (ДПНК) и полиэтиленполиаминов (ПЭПА) – при мольном соотношении ДПНК к ПЭПА 3:1. Оксипропилаты получены в реакторе качающегося автоклава при одновременном нагревании до начала падения давления, что свидетельствует о завершении реакции. Весь процесс длится ~ 4-5 ч.

Были тщательно исследованы физико-химические свойства полученных олигомеров. Они представляют собой вязкие, текучие при комнатной температуре, тёмно-бурые жидкости. Показатели преломления оксипропилатов, полученных при мольном соотношении имидазолина к оксиду пропилена 1:(5-40), колеблются в пределах  $n_D^{20} = 1.4951 - 1.4525$ . Относительная плотность меняется соответственно в интервале  $d_4^{20} = 1.027 - 0.992$ . В целом с увеличением мольного количества оксида пропилена наблюдается уменьшение значений показателя преломления и относительной плотности в ряду полученных продуктов.

Массовые доли нелетучих веществ в составе синтезированных олигомерных соединений были определены согласно ГОСТ 31939-2012. В основном можно отметить обратную зависимость содержания нелетучих веществ при возрастании числа молей оксида пропилена в олигомерном продукте. Самое высокое значение 98.05% зафиксировано при мольном соотношении имидазолина к оксиду пропилена 1:10. Самое низкое значение 57.58% - при 1:40.

Из-за несколько густой консистенции продуктов определение их кинематических вязкостей при 20°C оказалось затруднительным, так например, один из олигомеров (мольное соотношение имидазолина к ОП 1:20) выдал слишком большое значение: 958.74 мм<sup>2</sup>/с. По этой причине вязкости остальных оксипропилатов фиксировали при 40°C на приборе StabingerSVM – в пределах от 42.971 мм<sup>2</sup>/с (1:25) до 373.58 мм<sup>2</sup>/с (1:15). Отчётливой закономерности при этом не наблюдается.

С увеличением мольного содержания оксида пропилена прослеживается заметное уменьшение температуры застывания. Так, олигомерные оксипропилаты, полученные при мольном соотношении имидазолина к ОП 1:5, имеют температуру застывания +6°C для, а при 40 молях ОП этот показатель значительно ниже: -30°C. При этом,

полученные оксипропилаты демонстрируют достаточно низкие температуры застывания начиная с мольного соотношения имидазолина к оксиду пропилена уже с 1:25 (-24°C).

Синтезированные олигомеры полностью растворяются в таких полярных растворителях, как этиловый, изопропиловый, бутиловый спирты, диметилформамид. Из числа неполярных растворителей олигомеры растворяются в толуоле, бензине и керосине – в последних двух полное растворение наблюдается в растворах с концентрацией до 0.5 %, выше прослеживается наличие нерастворённых частиц. Возможно, это связано с наличием более высокомолекулярных олигомерных макромолекул в составе конечного продукта. В уайт-спирите также происходит частичное растворение с выпадением осадка.

Вышеописанные оксипропилаты имидазолина демонстрируют нефтесодержащие и нефтесобирающие свойства и в настоящее время подвергаются испытаниям на пригодность для сбора тонких нефтяных плёнок с поверхности воды.

### *Литература*

1. Патент Азербайджанской Республики № I20110060, 2011. Способ получения азотсодержащих фенольных олигомеров
2. Амирасланова М.Н. Новые способы получения азотсодержащих фенольных олигомеров // Азербайджанское Нефтяное Хозяйство, 2009, №10, с.34-42
3. Амирасланова М.Н., Абдуллаев Я.Г., Рустамов Р.А. и др. Пути практического применения азотсодержащих фенольных олигомеров // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2010, №1(41), с.19-23
4. Линькова Т.С. Технология получения полиоксипропилированных ароматических аминов. Автореферат дисс. на соискание учёной степени кандидата техн.наук. Казань – 2016
5. Рагимов Р.А., Гашимова С.З.Ф., Асадов З.Г., Ахмедова Г.А. Синтез и свойства новых димерных ПАВ на основе N,N'-бис(2-гидроксипропил)-этилендиамин и алкилйодидов для очистки водной поверхности от тонких нефтяных плёнок // Экологическая химия, 2019, Т.28, №3, с.147-153
6. Hasanov E.E., Rahimov R.A., Abdullayev Y., Asadov Z.H., Ahmadova G.A. and others Counterion-coupled Gemini surfactants based on propoxylated hexamethylenediamine and fatty acids: Theory and application // Journal of Molecular Liquids, 2020, V.318, 14 august, 114050, online access
7. Asadov Z.H., Rahimov R.A., Mammadova Kh.A., Ahmadova G.A., Ahmadbayova S.F. Synthesis and colloidal-chemical properties of surfactants based on alkyl amines and propylene oxide // Tenside Surfactants Detergents, 2015, V.52, No.4, pp.287-293

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ОКСИПРОПИЛИРОВАНИЯ ИМИДАЗОЛИНА НА ОСНОВЕ ДИСТИЛЛИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ И ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ**

*Мамедзаде Ф.А.*

### *Резюме*

Получены новые поверхностно-активные соединения олигомеризацией оксида пропилена и имидазолина на основе дистиллированных природных нефтяных кислот с полиэтиленполиаминами. Определены их физико-химические свойства, такие как кинематическая вязкость, температура замерзания, содержание нелетучих веществ,



растворимость в полярных и неполярных растворителях, относительная плотность и т.д.

## PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF OXYPROPYLATION PRODUCTS OF IMIDAZOLINE BASED ON DISTILLED NATURAL PETROLEUM ACIDS AND POLYETHYLENE POLYAMINES

*Mammadzade F.A.,*

### *Summary*

New surface-active compounds have been obtained by oligomerization of propylene oxide and imidazoline based on distilled natural petroleum acids with polyethylene polyamines. Their physicochemical properties, such as kinematic viscosity, freezing point, mass fraction of non-volatile components, solubility in polar and non-polar solvents, relative density and etc., have been determined.

## DİSTİLLƏ OLUNMUŞ TƏBİİ NEFT TURŞULARI İLƏ POLİETİLENPOLİAMİNLƏR ƏSASINDA İMİDAZOLİNLƏRİN VƏ PROPİLEN OKSİDİNİN OLİQOMER TÖRƏMƏLƏRİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ

*Məmmədşadə F.A.*

### *Xülasə*

Distillə olunmuş təbii neft turşuları və polietilenpoliaminlər əsasında imidazolinlərin oksipropilləşməsi ilə yeni səthi-aktiv maddələr sintez olunmuşdur. Onların fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilmişdir: kinematik özlülük, donma temperaturu, uçucu olmayan birləşmələrin faizlə miqdarı, polyar və qeyri-polyar həlledicilərdə həllolma, nisbi sıxlıq və s.

## DIETANOLİZOPROPANOLAMİN VƏ DESİLYODİD ƏSASINDA YENİ İON-MAYE TIPLI NEFTYIĞICI REAGENT

*Nəsibova Ş.M.*

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı

**Açar sözlər:** ion-maye, səthi-aktiv maddə, səthi gərilmə, xüsusi elektrik keçiriciliyi, neftyiğma

**Ключевые слова:** ионная жидкость, поверхностно-активные вещество, поверхностное натяжение, удельная электропроводность, нефтесобирание

**Key words:** ionic liquid, surfactant, surface tension, electrical conductivity, petrocollecting

### *Xülasə*

Dietanolizopropanolamin və desil yodid əsasında yeni kation-aktiv, ion-maye tipli səthi-aktiv maddə sintez olunmuş, bu məhsulun quruluşu və tərkibi İQ-spektroskopiya üsulundan istifadə etməklə təsdiq edilmiş, bir sıra fiziki-kimyəvi göstəriciləri və eləcə də laboratoriya şəraitində minerallaşma dərəcəsi müxtəlif olan suların üzərindən nazik neft təbəqəsini kənar etmək qabiliyyəti tədqiq edilmişdir.

Ədəbiyyat araşdırmaları göstərir ki, keçən əsrin sonuncu onilliyindən başlayaraq kimyaçıların ion-mayələrinə artmaqda olan marağı zəifləmir. İon-mayələrin xassələrinin müxtəlifliyi, o cümlədən üzvi, qeyri-üzvi, eləcə də polimer maddələrini böyük miqdarda özündə həll etməsi, qeyri-korroziyalılığı, aşağı özlülüyə malik olması və buxar təzyiqinin çox

aşağı olması, onların müxtəlif neft-kimya sintezləri üçün effektiv katalizator və ekoloji təmiz (“yaşıl kimya”) həlledici kimi istifadəsinə geniş imkan yaradır. Onların çoxfazlı katalitik reaksiyalarda istifadə edilməsi getdikcə daha çox maraq dairəsinə səbəb olmuşdur [1-4]. Onlar həmçinin biokatalizdə ifrat böhran halında olan mayelərlə birgə tətbiq oluna bilər [5]. Son illərdə ion-maye tipli səthi-aktiv maddələrdən (SAM) neftlə çirklənmiş su səthlərinin təmizlənməsində müvəffəqiyyətlə istifadə olunması imkanları aşkarlanmışdır [6,7]. Bütün bunlar ion-maye tipli SAM-ların yeni nümayəndələrinin sintezinin və xassələrinin tədqiqinin aktual olduğunu göstərir.

Təqdim olunan iş dietanolizopropanolamin (DEİPA) və desilyodid əsasında ion-maye tipli yeni SAM-ın sintezinə və xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur.

### Təcrübi hissə

DEİPA - Koreya Respublikasının “Green Chemical Co., Ltd.”-nin təmizlik dərəcəsi 98% olan məhsuludur.

Desilyodid - “Pub Chem” şirkətinin təmizlik dərəcəsi 98 % olan məhsuludur.

Alınmış maddənin İQ-spektri ALPHA spektrometrində (Bruker, Almaniya) 600-4000  $\text{sm}^{-1}$  dalğa ədədi diapazonunda çəkilmişdir.

Maddənin səthi gərilmə əmsalı ( $\sigma$ ) su-hava sərhədində halqanın qopması üsulu ilə “Sigma 702” modelli tenziometrə (Finlandiya) təyin edilmişdir.

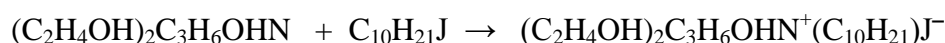
Məhlulların elektik keçiriciliyi АННОН 4120 (Rusiya) markalı konduktometrin köməyi ilə təyin edilmişdir. Konduktometrin ölçmə diapazonu  $10^{-4}$  -10 S/m, ölçmə temperaturu 0 – 100 °C, nisbi xətası  $\pm 2$  %-dir.

DEİPA və desilyodid əsasında ion-maye tipli SAM-ın sintezi maqnit qarışdırıcı yerləşdirilmiş hermetik bağlı şüşə reaktorda 110°C temperaturda 2 saat müddətində intensiv qarışdırma yolu ilə həyata keçirilmişdir. Son məhsul reaksiya qarışığından kristallaşdırma üsulu ilə təmizlənir.

Sintez edilmiş yeni reagentin laboratoriya şəraitində neftiyyətilmə qabiliyyəti Pirallalı neftindən istifadə etməklə minerallaşma dərəcəsi müxtəlif olan üç tip su (distillə, içməli və dəniz) səthində nazik (qalınlığı 0.17 mm) neft təbəqəsi üzərində öyrənilmişdir. Reagentdən 5%-li sulu məhlul şəklində istifadə edilmişdir. Reagentin effektivliyini xarakterizə edən neftiyyətilmə əmsalı neft təbəqəsinin ilkin sahəsinin, reagentin təsiri ilə yaranmış neft ləkəsinin sahəsinə olan nisbəti kimi hesablanır.

### Nəticələr və onların müzakirəsi

DEİPA və desilyodid əsasında 1:1 mol nisbətində kvaternizasiya reaksiyası ilə yeni ion-maye tipli SAM - desildietilolizopropilolammonium yodid (DDEİPAY) sintez edilmişdir. Reaksiyanı sxematik olaraq aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:



Alınmış son məhsul şəffaf, açıq-sarı rəngli bala bənzər, özlü mayedir. Suda, etil spirtində, etilasetatda, asetonada yaxşı həll olur. Xloroformda qismən həll olur. Şüasındırma əmsalı  $n_d^{20}$  1,4975-dir. Sulu məhlulu çalxalayarkən güclü köpüklənir.

Sintez edilmiş DDEİPAY-ın strukturu İQ-spektroskopiyaya üsulu ilə identifikasiya edilmişdir. Spekrdə 3343  $\text{sm}^{-1}$ -də O-H rabitəsinə aid valent rəqsləri, 2955, 2923, 2851  $\text{sm}^{-1}$ -də  $\text{CH}_3$  və  $\text{CH}_2$  qruplarına aid C-H rabitəsinin valent rəqsləri, 2627 $\text{sm}^{-1}$ -də ammonium qrupuna aid udma zolağı, 1632 $\text{sm}^{-1}$ -də N-H rabitəsinin deformasiya rəqsləri və 1064  $\text{sm}^{-1}$ -də isə C-O rabitəsinin valent rəqsləri müşahidə olunur.

DDEİPAY-ın səthi aktivliyi 24°C-də, maddənin müxtəlif qatılıqlı sulu məhlullarının su-hava sərhədində halqanın qopması üsulu ilə təyin edilmişdir (cədvəl 1).

Cədvəl 1.

DDEİPAY-ın sulu məhlullarının hava ilə sərhəddə səthi gərilmə əmsalının qiymətləri (24°C)

Məhlulun qatılığı, % kütlə								
0.01	0.025	0.05	0.07	0.1	0.2	0.5	0.7	1.0
Səthi gərilmə əmsalı, mN/m								
48.5	45.3	40.8	36.6	32.8	29.7	27.2	26.3	25.4

Cədvəldən göründüyü kimi, yeni ion-maye tipli SAM yüksək səthi aktivlik nümayiş etdirir. O, su-hava sərhədində  $\sigma$ -nı 1% qatılıqda 72.0 mN/m-dən (SAM olmadıqda) 25.4 mN/m-ə qədər aşağı endirir.

Yeni ion-maye duzun elektrolit xassəli olması, onun müxtəlif qatılıqlarda hazırlanmış sulu məhlullarının xüsusi elektik keçiriciliyini konduktometriya üsulu ilə təyin etməklə təsdiqlənmişdir. Nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl2.DDEİPAY-in xüsusi

elektrik keçiriciliyinin qiymətləri (24°C)

Məhlulun qatılığı, % kütlə								
0.005	0.0125	0.025	0.0375	0.05	0.1	0.15	0.25	0.5
Xüsusi elektrik keçiriciliyi, mkS/sm								
30.0	48.5	67.5	88.4	119.1	220.0	345.0	745.0	1230.0

Cədvəldən göründüyü kimi, yeni ion-maye tipli SAM yüksək elektrik keçiriciliyinə malikdir. Qeyd etmək lazımdır ki, su üçün bu kəmiyyət 3-4 mkS/m-ə bərabərdir.

Alınmış yeni reagentin laboratoriya şəraitində tətbiq sahələri də tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar minerallaşma dərəcəsi müxtəlif olan üç su (distillə, içməli, dəniz) səthinin nazik neft təbəqəsindən təmizlənməsi istiqamətində aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, DEDİPAY hər üç suda güclü neftiyğma xassəsi nümayiş etdirir və maksimal neftiyğma əmsalı 40.5-dir. Reagentin təsir müddəti 5 gündən çoxdur.

### Ədəbiyyat

1. Васкев А.В., Грейм А.А., Беспалова Н.Б., Шувалова О.В., Кустов А.М. Ионные жидкости как реакционные среды метатезиса гексена на W-содержащих катализаторах с кремнийорганическими промоторами /Нефтехимия. 2005, том 45, №1. с.25-29
2. Li Dau-dong, Gao Peng, Zhao De-Zhi, Shu-yan, Wang Ju-xin, Wang Yan-Ping. Chemical reactions (oligomerization, polymerization, hydrogenation and others) of olefins, dienes, cycloalkenes in ionic liquids/ J. Liaoning University Petrol and Chem. Technol. 2004, 24, №2, p. 27-30, 34
3. Oliver-Bourbigou H. Catalysis in Nonaqueous Ionic Liquids / Wiley-VCH Verlag Gmb H & Co. KGaA, Weinheim, 2005, 603pp.
4. Dupont J., de Oliveira Silva D. Transition-Metal Nanoparticle Catalysis. Ed., Astruc D. 2008, WILEY-VCH Verlaq Gmb H and Co. KGa A, Weinheim, pp.195-218
5. Asadov Z.H., Nasibova Sh.M., Rahimov R.A.,Ahmadova G.A., Huseynova S.M. Surface activity and micellization parameters of cationic surfactants containing hydroxyethyl group and C<sub>9</sub>-chain. Journal of Molecular Liquids 2017225: 451–455
6. Asadov Z.G., Akhmedova G.A., Aga-Zadeh A.D., Nasibova Sh.M., Zarbalieva I.A., Bagirova A.M., Ragimov R.A. Ionic Liquid Surfactants. Russian Journal of General Chemistry, 2012, Vol. 82, No. 12, pp. 1916–1927.
7. Насиров Ф.А., Новрузова Ф.М., Асланбейли А.М., Азизов А.Г. Ионные жидкости в каталитических процессах превращения олефинов и диенов (обзор) / Нефтехимия. 2007, том 47, №5. С.1-10

## NOVEL PETROCOLLECTING REAGENT OF IONIC LIQUID-TYPE BASED ON DIETHANOLISOPROPANOLAMINE AND DECYL IODIDE

*Nasibova S.M.*

### Summary

A new cationic ionic-liquid surfactant was synthesized on the basis of diethanolisopropanolamine and decyl iodide. The composition and structure of this product was confirmed by the method of IR spectroscopy, a number of physicochemical parameters were determined, and the petrocollecting capacity of the reagent obtained in relation to thin films of oil on the water surface with various degrees of mineralization was studied in laboratory conditions.

### НОВЫЙ НЕФТЕСОБИРАЮЩИЙ РЕАГЕНТ ИОННО-ЖИДКОСТНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ДИЭТАНОЛИЗОПРОПАНОЛАМИНА И ДЕЦИЛИОДИДА

*Насибова Ш.М.*

Институт Нефтехимических Процессов Национальной Академии Наук Азербайджана,  
Баку

### Резюме

На основе диэтанализопропаноламина и децилиодида синтезировано новое катионоактивное ионно-жидкостное поверхностно-активное вещество. Методом ИК-спектроскопии подтвержден состав и структура этого продукта, определен ряд физико-химических показателей, а также в лабораторных условиях изучена нефтесобирающая способность полученного реагента по отношению к тонким пленкам нефти на поверхности вод с различной степенью минерализации.

### ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ АЛКИЛФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИМИДАЗОЛИНАМИ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ И ПОЛИАМИНОВ

*Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н, Алиева Л.И.,  
Эфендиева Л.М.*

Национальная Академия Наук Азербайджана Институт Нефтехимических  
Процессов  
им. акад. Ю.Г. Мамедалиева, г. Баку

**Açar sözlər:** alkilfenolformaldehid oliqomerləri, modifikasiya, sintetik neft turşuları, poliaminlər, imidazolinlər, korroziya.

**Key words:** alkylphenol-formaldehyde oligomers, modification, synthetic petroleum acids, polyamines, imidazolines, corrosion.

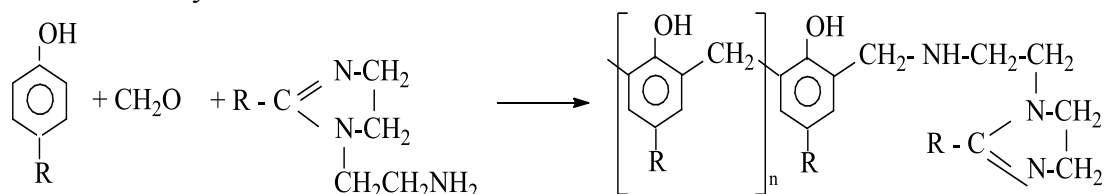
**Ключевые слова:** алкилфенолформальдегидные олигомеры, модификация, синтетические нефтяные кислоты, полиамины, имидазолины, коррозия.

Среди фенолформальдегидных олигомеров, модифицированных гетероатомными соединениями содержащими азот, занимают особое место. [1-3]. В результате модификации фенолформальдегидных смол азотными соединениями благодаря взаимному действию функциональных центров достигается получение материалов с высокими показателями качества и уменьшенной экологической вредностью. С целью получения нового ряда подобных высокомолекулярных соединений синтезированы моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)фенолформальдегидные олигомеры (АФФО), обогащенные

полярными аминными фрагментами. Изучена структура, физико-химические свойства, определена эффективность, как компонент консервационных жидкостей.

В качестве модификатора АФФО использованы имидазолины, полученные на основе синтетических нефтяных кислот (СНК) и полиаминов (ПА). Синтетические нефтяные кислоты получены кислородным окислением нафтен-парафиновых углеводородов, выделенных из дизельной фракции смеси азербайджанских нефтей, кипящей в интервале температур 217-349 °С в присутствии катализатора - порошкообразного графена марки GNTM-1 [4-5]. Имидазолины получены в результате взаимодействия СНК и полиаминов - диэтилентриамина (ДЭТА), триэтилентетрамина (ТЭТА) и полиэтиленполиаминов (ПЭПА). При выборе мольных соотношений исходных компонентов предусмотрено наличие свободных аминных фрагментов в составе имидазолинов. Следовательно, мольное соотношение кислот к полиаминам составляло в случае использования ДЭТА и ТЭТА - 1:1, ПЭПА - 1-2:1.

Синтез АФФО модифицированных имидазолинами различного состава проводился при температуре 95-98°С. При наблюдении в реакционной смеси помутнений указывающих на образование конденсационных центров и образование олигомерной цепи температура, понижалась до 50°С при которой, в систему частями вводили необходимое количество имидазолина и вновь температура повышалась до 95-98°С. При этой температуре реакция продолжалась еще некоторое количество времени до образования смолы. Изучены физико-химические свойства модифицированных АФФО. Хорошим показателем синтезированных олигомеров является их неограниченная растворимость в полярных и неполярных растворителях, что является главным параметром при использовании их в качестве компонента минеральных масел. Структура модифицированных АФФО исследована методом ИК-спектроскопии на LUMOS ИК-Фурье микроскопе фирмы BRUKER в диапазоне волновых частот 600-4000 см<sup>-1</sup>. На основе результатов анализов структуру АФФО, модифицированных имидазолинами различного состава на основе СНК и ПА можно представить в следующем виде:



Исследованы ингибирующие свойства АФФО модифицированных имидазолинами на основе СНК и ПА в турбинном масле марки Т-30 в количестве 5-10%. Анализы проведены соответственно ГОСТ 9.054-75 (Консервационные масла, смазки и ингибированные плёнообразующие нефтяные составы) на стальных пластинах 08Ю в климатической камере «Corrosion Box» в режиме конденсации воздуха до появления первых очагов коррозии. Установлено, что при добавлении в турбинное масло Т-30 АФФО модифицированного имидазолином на основе СНК и ДЭТА в мольном соотношении 1:1 (на 1 моль алкилфенола 0,1 моль имидазолина) противокоррозионная стойкость усиливается с увеличением его процентного содержания в масле и составляет 112 суток при 5% и 118 суток при 10%, что является самым высоким показателем в сравнении с композициями аналогичных составов на основе других ПА.

### Литература

1. Мамедова А.Х. Новые гетероатомсодержащие многофункциональные присадки на основе алкилфенолов // Журнал «Нефтепереработка и Нефтехимия». 2013, №12, с. 27-32

2. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А. и др. Синтез и свойства фенолформальдегидных фталимидинсодержащих новолаков // Пластические массы, 2014, №3 (4), с. 15-18

3. Мамедова А.Х., Фарзалиев В.М., Кязимзаде А.К., Новые серо-, азот- и борсодержащие многофункциональные алкилфенолятные присадки к моторным маслам // Нефтехимия, 2017, Т.57, №4, с.457-460

4. Efendiyeva L.M., Aliyeva L.I., Ismailov E.G., Nuriyev L.G., Suleimanova S.A., Abbasov V.M. Aerobic Oxidation of a Naphtene-Paraffin Concentrate in the Presence of Reduced Graphene Oxide // *Petroleum Chemistry*, 2018, Vol. 58, Issue 7, p. 542-547

5. Leylufer Aliyeva, Vagif Abbasov, Lala Afandiyeva, Firuza Veliyeva, Narmin Babanly, Leyla Makhmudova, Gulay Rustamly. Optimization of Aerobic Oxidation of Naphthene-Paraffinic Hydrocarbons Separated From Diesel Fraction // *Processes of petrochemistry and oil-refining (PPOR)*, 2018, V.19, №3 (65), p. 245-254

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ АЛКИЛФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИМИДАЗОЛИНАМИ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ И ПОЛИАМИНОВ**

*Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Алиева Л.И.,  
Эфендиева Л.М.*

Национальная Академия Наук Азербайджана Институт Нефтехимических Процессов  
им. акад. Ю.Г. Мамедалиева, г. Баку

Проведен процесс модификации алкилфенолформальдегидных олигомеров имидазолинами на основе синтетических нефтяных кислот и полиаминов. Изучены структура, физико-химические свойства, противокоррозионная эффективность в составе консервационных жидкостей на основе турбинного масла марки Т-30. Установлено, что алкилфенолформальдегидные олигомеры модифицированные имидазолином на основе синтетической нефтяной кислоты и диэтилентриамин обеспечивают защиту стальной поверхности до 118 суток.

**SİNTETİK NEFT TURŞULARI VƏ POLİAMİNLƏR ƏSASINDA İMİDAZOLİNLƏRLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ ALKİLFENOLFORMALDEHİD OLİQOMERLƏRİNİN ALINMASI VƏ KORROZİYAYA QARŞI XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI**

*Abdullayeva N.R., Əmiraslanova M.N., Əliyeva L.İ.,  
Əfəndiyeva L.M.*

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akad. Y.H. Məmmədəliyev adına  
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı ş.

Sintetik neft turşuları və poliaminlər əsasında imidazolinlərlə alkilfenolformaldehid oliqomerlərinin modifikasiyası prosesi aparılmışdır. Sintez edilmiş oliqomerlərin strukturu, fiziki-kimyəvi xassələri və T-30 markalı turbin yağı əsasında konservasiya mayələrinin tərkibində korroziyaya qarşı effektivlikləri tədqiq olunmuşdur. Təyin olunmuşdur ki, sintetik neft turşuları və dietilentriamin əsasında imidazolinlə modifikasiya olunmuş alkilfenolformaldehid oliqomerləri polad səthinin müdafiəsini 118 sutkaya qədər təmin edir.

## OBTAİNING AND STUDYING ANTI-CORROSIVE PROPERTIES OF ALKYLPHENOLFORMALDEHYDE OLIGOMERS MODIFIED BY IMIDAZOLINES BASED ON SYNTHETIC PETROLEUM ACIDS AND POLYAMINES

*Abdullaeva N.R., Amiraslanova M.N., Alieva L.I.,  
Efendieva L.M.*

Azerbaijan National Academy of Sciences Institute of Petrochemical Processes  
named after acad. Y.H. Mamedaliyev, Baku

The process of modification of alkylphenol-formaldehyde oligomers with imidazolines based on synthetic petroleum acids and polyamines was carried out. The structure, physical and chemical properties, anticorrosive efficiency in the composition of conservation liquids based on turbine oil of the T-30 brand have been studied. It was found that alkylphenol-formaldehyde oligomers modified with imidazoline based on synthetic petroleum acid and diethylenetriamine provide steel surface protection for up to 118 days.

## PENTAFENİL BİSMUTUN TURŞULARLA DİFENİLLƏŞMƏSİNDƏN $\text{Ph}_4\text{BiX}$ FORMULLU BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ

*Kəsəmənli X.H.*

Gəncə Dövlət Universiteti  
[xeyale.kesemenli@mail.ru](mailto:xeyale.kesemenli@mail.ru)

**Açar sözlər:** bismut, fenil, pentafenilbismut, trifenilbismut, aroksidlər, arensulfonat

**Keywords:** bismuth, phenyl, pentaphenyl bismuth, triphenyl bismuth, aroxides, arenasulfonates.

Son dövrlərdə üzvi sintezdə prosesin getməsi üçün yüksək sürət, əlverişli şərait və seçiciliyi təmin edən effektiv reagent və katalizatorlar kimi metalüzvi birləşmələrdən istifadə olunur [1,4]. Bu məqsədlər üçün istifadə olunan element-üzvi birləşmələrin spektrinin genişlənməsi, vacib məsələ hesab olunur [3]. Bununla əlaqədar olaraq, keçid elementlər olmayan metallar kimyasının fundamental məsələlərindən biri, bismutun üzvi birləşmələrinin davamlı olması və bu sahədə tədqiq oluna bilməsinin mümkünlüyüdür [2,6].

Müəyyən olunmuşdur ki, bismut-üzvi birləşmələrin köməyilə bir çox bioloji aktiv maddələr sintez olunur, o cümlədən, təbii alkaloidlərin analogları, indol törəmələri, ginkolidlər və makrolidlər. Kation və anionun bu strukturları ilə bu cür komplekslərin alınması metodlarının işlənilməsi şübhəsiz ki, bu elm sahələrində bir sıra tədqiqat obyektlərinin genişləndirilməsinə imkan yaradacaqdır [5].

Müəyyən olunmuşdur ki, III və V valentli bismutun fenil birləşmələri seçici oksidləşirlər. Hal-hazırda üzvi sintezə məhdud sayda bismutun törəmələri-trifenilbismut, pentafenilbismut, tozilat və trifenilbismutun triflüorasetatı, trifenilbismutun triflüorasetatı və  $\mu$ -oksobis (xlorotrifenilbismut) cəlb edilmişdir. Bu ona əsaslanmışdır ki, məlum davamlı bismut-üzvi birləşmələr azlıq təşkil edir.

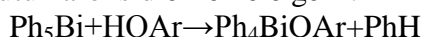
Hal-hazırda tədqiqatçılar tərəfindən ion əlaqəli bismutsaxlayan komplekslərin mühüm xassələri aşkar olunmuşdur. Belə ki, onlardan bəziləri seqnetoelektriklərdir, ifratkeçiriciliyə və ya yarımkəçiriciliyə malikdirlər. Bismut-üzvi birləşmələr yalnız praktiki əhəmiyyət daşıyır. Bismut atomunun böyük ölçülü olması və onun elektron quruluşunun xüsusiyyətləri, koordinasiya sferasının böyük imkanları olduğunu göstərir.

Pentafenilbismutun və  $\text{Ph}_3\text{BiX}_2$  ( $\text{X}=\text{OAr}, \text{OSO}_2\text{R}, \text{OC}(\text{O})\text{CCl}_3, \text{F}, \text{ReO}_4, \text{NO}_2$ ) ümumi formuluna malik birləşmələrin iştirakı ilə liqandların yenidən yerdəyişmə reaksiyası əsasında

$\text{Ph}_4\text{BiX}$  formuluna malik birləşmələrin sintezi üçün yeni üsullar təklif olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, pentafenilbismut və pentafenilstibium  $\text{ArBiX}_2$  və  $\text{Ar}_2\text{BiX}$  ( $\text{X}=\text{Hal}$ ,  $\text{OSO}_2\text{Ar}$ ) tərkibli Bi(III) birləşmələrini fenilləşdirir.  $\text{Ph}_3\text{BiX}_2$  ( $\text{X}=\text{Br}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ ) formullu birləşmələr isə trifenilstibium ilə isə eyni zamanda həm oksidləşdirici, həm də fenilləşdirici agent rolunu oynayırlar. Nəticədə əvəzedicinin təbiətindən asılı olaraq, simmetrik ( $\text{Ph}_3\text{SbX}_2$ ) və ya qeyri-simmetrik ( $\text{Ph}_4\text{SbX}$ ) quruluşlu stibium törəmələri alınır.

Müəyyən olunmuşdur ki, (1:1:1) mol nisbətində hidrogen-peroksidin iştirakilə triarilbismutun fenollarla və sulfon turşuları ( $\text{HX}$ ) ilə qarşılıqlı təsirindən  $(\text{Ar}_3\text{BiX})_2\text{O}$  ümumi formuluna malik bismut birləşmələri alınır. Verilən reaksiyada reagentlərin mol nisbətindən dəyişməsi (1:2:1)  $\text{Ar}_3\text{BiX}_2$  ümumi formuluna malik bismut birləşmələrinin alınmasına səbəb olur. Aroksiqrupda halogen atomları saxlayan trifenilbismutun diaroksidlərinin alınması zamanı trifenilbismutun dihalogenidlərinin 9% çıxımla alınması müşahidə edilmişdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, pentafenilbismutun fenollarla (toluol, 0,5-5 dəq.,  $20^\circ\text{C}$ ) qarşılıqlı təsirindən tetrafenilbismutun aroksidləri əmələ gəlir:



Tetrafenilbismutun aroksidləri havada davamlı olan, alifatik və aromatik karbohidrogenlərdə həll olan, sarı və ya sarı-qəhvəyi rəngli kristal maddələrdir. Tetrafenilbismutun aroksidlərinin ərimə temperaturu və çıxımları cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

**Fenol və pentafenilbismutdan alınan tetrafenilbismutun aroksidlərinin ərimə temperaturu və çıxımı**

№	Birləşmə	$T_{\text{ər.}}^\circ\text{C}$	Çıxım, %-lə
1	$\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_2(\text{Br}_2-2,6)(\text{t-Bu}-4)$	112	74
2	$\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-2,6$	115	80
3	$\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3-2,4,6$	175	81
4	$\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_2(\text{Br}_2-2,6)(\text{NO}_2-4) \text{ PhH}$	155	86
5	$\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4$	153	83
6	$\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_2\text{Br}_3-2,4,6$	133	80
7	$\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2-2,4,6$	132	83
8	$\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_3\text{Br}_2-2,4$	112	80
9	$\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_2(\text{Br}_2-2,6)(\text{Cl}-4)$	134	82
10	$\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_2(\text{Br}_2-2,6)(\text{Me}-4)$	112	79

Trifenilbismutun aroksidlərinin molekulu, pentakoordinasiya olunmuş bismutun törəmələri üçün xarakterik olan, aksial vəziyyətdə aroksil liqandlı triqonal-bipiramidal konfigurasiyaya malikdirlər. Tetrafenilbismutun aroksidlərində bismut atomu ekvatorial müstəvidən çıxaraq, fenil liqandının aksial vəziyyətdə yerləşmiş karbon atomuna doğru yerini dəyişir. Bi-E əlaqələrinin uzunluğu cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2

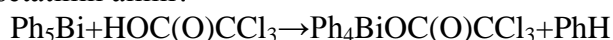
**Tetrafenilbismut aroksidlərdə əlaqələrin uzunluğu ( $d$ ) və valent bucaqları ( $\omega$ )**

Birləşmə	$d, \text{Å}^0$	$d, \text{Å}^0$	$d, \text{Å}^0$	$\omega$
	Bi-O	Bi-C <sub>ekv</sub>	Bi-C <sub>aks</sub>	C <sub>aks</sub> BiO
$\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3-2,4,6$	2925	2199	2222	1717
$\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-2,4$	2672	2198	2236	1731
$\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_2(\text{Br}_2-2,6)(\text{NO}_2-4) \text{ PhH}$	2611	2197	2223	1735
$\text{Ph}_4\text{BiOC}_6\text{H}_2\text{Br} - 2,4,6$	2514	2188	2234	1774

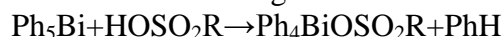


Ph <sub>4</sub> BiOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl-2,6	2453	2204	2250	1771
Ph <sub>4</sub> BiOC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (Br <sub>2</sub> -2,6)(üçlü-Bu-4)	2451	2204	2277	1739

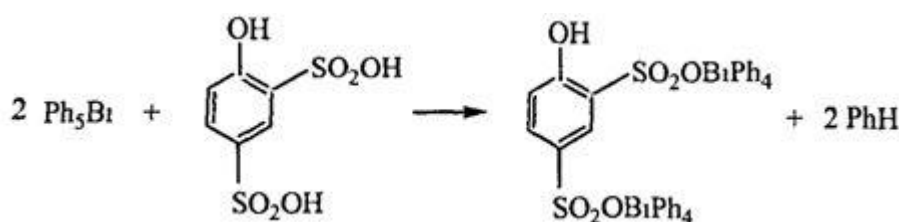
Pentafenilbismutun trixlorsirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən (toluol, 5 dəq., 20<sup>0</sup>C) tetrafenilbismutun trixlorasetatının alınır:



Otaq temperaturunda, aseton və ya aromatik karbohidrogen məhlulunda baş verən pentafenilbismutların sulfon turşuları ilə reaksiyası, bir neçə dəqiqə müddətində qurtarır və tetrafenilbismutun alkan- və ya arensulfonatu əmələ gəlir:



Reagentlərin mol nisbətindən asılı olmayaraq (1:1 və ya 2:1), pentafenilbismutun 2,4-disulfofenolla qarşılıqlı təsiri, iki sulfoqrupun iştirakı ilə baş verir:



Trifenilbismutun sulfonatları suda və polyar üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olan rəngsiz kristallik maddələrdir. Ərimə temperaturları və çıxımları cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3

***Pentafenilbismut və turşudan alınan tetrafenilbismutun alkan- və arensulfonatların ərimə temperaturu və çıxımı***

№	<i>birləşmə</i>	ərimə temperaturu, °C	Çıxım, %-lə
11	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH-4)(SO <sub>2</sub> OBiPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -1,3	189	59
12	Ph <sub>4</sub> BiOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,4	174	84
13	[Ph <sub>4</sub> Bi] <sup>+</sup> [OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,5] <sup>-</sup> H <sub>2</sub> O	177	89
14	Ph <sub>4</sub> BiOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -3,4	166	68
15	Ph <sub>4</sub> BiOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (COOH-3)(OH-4)	199	81
16	Ph <sub>4</sub> BiOSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	105	92
17	Ph <sub>4</sub> BiOSO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -1 H <sub>2</sub> O	144	68
18	Ph <sub>4</sub> BiOSO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -2	178	68
19	Ph <sub>4</sub> BiOSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH-4) H <sub>2</sub> O	152	83
20	Ph <sub>4</sub> BiOSO <sub>2</sub> QH <sub>4</sub> (OH-4)	125	71
21	Ph <sub>4</sub> BiOSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph	133	70
22	Ph <sub>4</sub> BiOSO <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	120	71
23	Ph <sub>4</sub> BiOSO <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	124	76
24	Ph <sub>4</sub> BiOSO <sub>2</sub> Ph H <sub>2</sub> O	129	80

### ƏDƏBİYYAT

1. Шарутин В В , Егорова И В , Иваненко Т К. *Внедрение оксида серы SO<sub>3</sub> по связи Bi-C в пентафенилвисмуте II Журн общей химии - 2002 - Т 72, вып 1 - С 162*
2. Шарутин В В , Шарутина О К , Егорова И В , Сенчурин В С , Иващик И А , Вельский В.К *Взаимодействие пентафенилсурьмы с диацилатами трифенилвисмута II Журн общ химии-2000.- Т 70, вып 6 - С 937-939*
3. Егорова И.В., Сенчурин В.С., Захарова А.Н, Вельский В.К. *Синтез и строение аренсульфонатов тетрафенилвисмута II Журн общ химии -1999-Т 69,вып 9-С 1470-1473*

4. Егорова И В , Иваненко Т К *Новый метод синтеза галогенидов тетраарилмышьяка II Журн общей химии - 2001-Т 71, вып 5-С 867*
5. Шарутин В В , Егорова И В , Иваненко Т К *Внедрение оксида серы SO<sub>3</sub> по связи Vi-C в пентафенилвисмуте II Журн общ. химии - 2002 - Т 72, вып 1 - С 162*
6. Егорова И.В., Шарутина О.К., Иваненко Т.К., Гатилов Ю.В., Стариченко В.Ф. *Синтез и строение бис(фтор-бензоатов) трифенилвисмута II Коорд химия - 2003 - Т. 29, №7-С 496-501*

## SYNTHESIS OF Ph<sub>4</sub>BiX FORMUL COMPOUNDS FROM DIPHENYLIZATION OF PENTAPHENYLBISMUTE WITH ACIDS

**Kasamanli H. K.**

In this article, an effective method for the synthesis of Ph<sub>4</sub>BiX compounds (X = OAg, OSO<sub>2</sub>R, F, NO<sub>2</sub>, ReO<sub>4</sub>, OS(0)CCl<sub>3</sub>) is developed, based on the reaction of pentaphenyl bismuth with bismuth derivatives of the general formula Ph<sub>3</sub>BiX<sub>2</sub>. It was shown that the presence of potential coordinating centers and functional groups in ligands X does not affect the ligand redistribution reaction scheme, but an increase in their volume leads to a decrease in the yield of the target product. The ligand redistribution reaction is characteristic of phenyl compounds of phosphorus and arsenic, when arsenic and derivatives of the general formula Ph<sub>3</sub>EX<sub>2</sub> (E = P, As, X = Cl, Br) form Ph<sub>4</sub>EX compounds with high yield from pentaphenylphosphorus - arsenic and derivatives.

### **Xəzər dənizinin su nümunələrinin kimyəvi analizi**

*Naciyeva S.R., Qədirova E.M., Cəfərova X. F.*

*Bakı Dövlət Universiteti*

**Açar sözlər:** *fenol, su analizi, neft sənayesi, analiz metodları.*

**Key words:** *phenol, water analysis, oil industry, analysis methods.*

**Ключевые слова:** *фенол, анализ воды, нефтяная промышленность, методы анализа.*

*Fenol və onun törəmələri hazırda su mühitini çirkləndirən əsas çirkləndiricilərdəndir. Baxılan məqalədə Şıx və Bulvar ərazilərindən su nümunələri götürülərək tərkibində fenol və onun törəmələri analiz edilmişdir. Su nümunələrinin kimyəvi analizi Agilent 5975C GC/MS qaz xromatoqrafiyalı kütlə detektorunda aparılmışdır.*

Azərbaycan Respublikası neft ölkəsi olduğundan, sənaye sularının Xəzər dənizinə axıtılması nəticəsində tokiski birləşmələrə çox rast gəlinir. Bildiyimiz kimi, neft və neft məhsulları su hövzələrinə müxtəlif üsullar ilə: neftin nəqli zamanı, qazma zamanı baş verən qəzalar zamanı, lay suları ilə çirklənmələr, neftin çıxarılması və digər proseslər zamanı daxil olur [1].

Hazırda ən böyük elmi-texniki problem ətraf mühitin ekoloji mühafizəsi təşkil edir. Qeyd edək ki, ətraf mühit həm sənaye istehsal tullantıları ilə, həm də məişət tullantıları ilə kifayət qədər çirklənmişdir. Üzvi və mineral tərkibli tullantıların su və torpaq mühitinə qarışması kommunal və sənaye çirkab suların çoxalmasından irəli gəlir[2].

Xəzər dənizi həssas ekosistem olması ilə diqqət çəkir. Son on ildə isə antropogen və biokimyəvi təsirlər ekosistemi demək olar ki darmadağın edibdir. Xüsusi ilə də qeyd etməliyik ki Xəzər dənizinin şimal-şərq hissəsinin vəziyyəti böhran həddə çatıbdir. Artıq Milli parka gəzərkən belə həmin çirkləndiricilərlə rastlaşırıq. Antropogen çirklənəyə - neft daşınması zamanı neftin qəza ilə Xəzər dənizinə tökülməsi, axar sular, sənaye tullantıları və s

göstərmək olar. Güman edilir ki, Xəzər dənizinin əsas çirklənmə mənbəyi sənayenin inkişafıdır [3].

Bildiyimiz kimi, fenol və onun törəmələri sənaye müəssisələrindən ayrılan suların tərkibində ən çox rastlanılan maddələrdir. Fenol və onların birləşmələrini tək-cə tullantı sularında deyil, eyni zamanda təbii sularında da rast gəlinir. Hər kəsə məlumdur ki, fenolun tərkibində benzol həlqəsi və hidrosil qrupları vardır. Uçucu fenolların buraxıla bilən miqdarı su obyektlərində 0.1 q/l qatılığından çox olmamalıdır. Bu gün ən global ekoloji problem - politsiklik quruluşu malik olan üzvi maddələrin suyun tərkibində mövcud olmasıdır. Fenol tərkibli sənaye suları yalnız zərərsizlədirildikdən sonra şəhər kanalizasiyasına axılıdır [4].

#### Təcrübi hissə:

Bildiyimiz kimi, neft və neft məhsulları torpağa və su hövzələrinə müxtəlif üsullar ilə daxil olur [5]. Hazırda ən böyük elmi-texniki problem ətraf mühitin ekoloji mühafizəsi təşkil edir. Qeyd edək ki, ətraf mühit həm sənaye istehsal tullantıları ilə, həm də məişət tullantıları ilə kifayət qədər çirklənmişdir. Üzvi və mineral tərkibli tullantıların su və torpaq mühitinə qarışması kommunal və sənayenin tullantı sularının çoxalmasından irəli gəlir [6].

Fenol və onun birləşmələri ətraf mühirə, canlı orqanizmlərə çox pis təsir göstərir. Bu səbəbdən dolayı fenol törəmələrinin təyini üsulları hələ də öz aktuallığını itirməmişdir. Fenol və onun birləşmələrinin hətta cüzi miqdarı Xəzər dənizinin flora və faunası üçün təhlükə törədir [7].

Tədqiq edilən işdə su nümunəsi Şıx və Bulvar sahələrindən götürülmüş və analiz üçün laboratoriyaya təqdim edilmişdir. Nəticənin dəqiq olması üçün isə qaz xromatoqrafiyası ilə təchiz edilmiş kütlə spektroskopiyadan istifadə edilmişdir. Analizlərdə əldə edilmiş maddələrin adları və miqdarları da cədvəl 1-də öz əksini tapmışdır.

**Cədvəl 1.**

#### Su nümunələrinin analizinin nəticələri

Fenollar və fenol birləşmələrinin törəmələri, µq/l	Şıxdan götürülmüş su nümunəsi	Bulvardan götürülmüş su nümunəsi
fenol	0.10	0.14
o-krezol	0.02	0.03
2-nitrophenol	<0.04	0.04
2,4-dimetilfenol	0.02	0.04
2,4-dixlorofenol	<0.02	<0.02
2,6-dixlorfenol	0.02	0.04
4-xloro-3-metilfenol	<0.04	0.05
2,4,5-trixlorfenol	<0.04	<0.04
2,4,6-trixlorfenol	<0.04	<0.04
2,3,4,6-tetraxlorofenol	<0.04	<0.04
Pentaxlorfenol	<0.04	<0.04

Analitik metodlar arasında ən çox istifadə olunanı kütlə xromatoqrafiyasıdır. Onu qarışıqları ayrı-ayrı tərkib hissələrinə ayırmaq, qazsəkilli qarışıqları fərqləndirmək və təyin etmək, kimyəvi reaksiyaların gedişində reagentlərin qatılığının dəyişməsinə nəzarət etmək üçün tətbiq edirlər. Onun iş prinsipi ona əsaslanır ki, tədqiq olunan qaz qarışığının axını ayırıcı kolonkaya ötürülür. Kolonka xüsusi bərk neytral kürəciklər, keramika üzərinə hopdurulmuş uçucu olmayan ayırıcı maye ilə doldurulur. Tədqiq olunan qarışığın

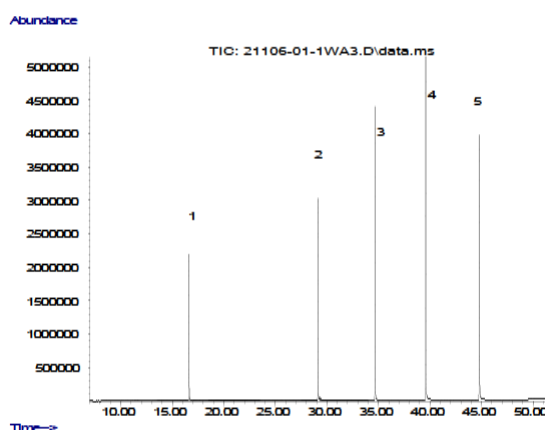
komponentləri kolonkanın uzunluğu boyunca ayrılaraq sorbsiya olunur. Müasir cihazlarda kolonkalar içərisində nazik burulmuş spiral olan metallik borudan ibarətdir. Qaz fasiləsiz olaraq kolonkaya buraxılır, ayrılmış komponentlər növbə ilə ondan çıxarılır [8].

İlk öncə qarışıqın ən pis sorbsiya olunan komponenti çıxarılır. Kimyaçı-analitik kolonkanın uzunluğunu, doldurucunu (kürəcik, keramika) və ayırıcı mayeni, eləcə də qaz axınının sürətini və temperaturu seçməklə hətta qaz fazaya keçirilməsi mümkün olmayan sintetik və təbii maddələr qarışığını ayıra bilər. Qarışıq komponentlərinə ayırmaq kifayət deyil, həm də maddələrin qatılığını və tərkibini müəyyən etmək lazımdır. Ona görə də hər bir xromatoqraf ölçmə qurğusu olan kütlə detektoru ilə təchiz edilir. Detektor kolonkadan sıxışdırılıb çıxarılan komponentlərin ondan keçdiyini qeydə alır. Hər şeydən əvvəl cihaz iki tipdə detektorla təchiz edilir. Katarometr nazik metallik naqildə cərəyanın gücünün dəyişməsi ilə qaz axımında istilik keçiriciliyinin dəyişməsinə qeydə alır. Detektora daxil olan maddənin kimyəvi təbiətinə cihaz reaksiya vermir. Gücləndirici ilə o, özüyazan qələmlə birləşdirilmişdir və detektora maddənin hər bir hissəsi daxil olduqca hərəkət edən kağız lentdə pik qeyd olunur; ona uyğun sahə maddənin qatılığı ilə düz mütənasibdir [9].

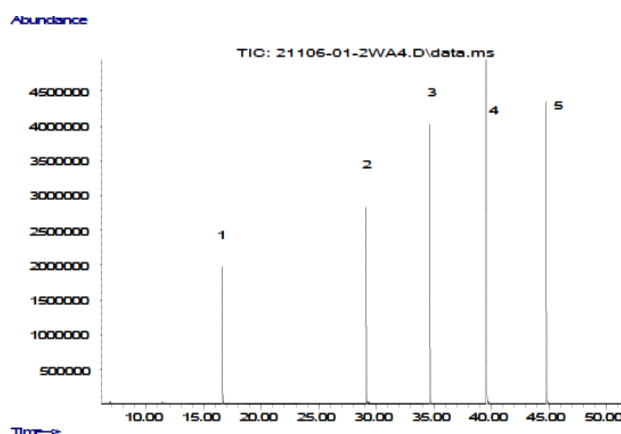
Fenol az da olsa bütün sənaye müəssisələrində texnoloji kondensat ilə birgə yaranır. Sənaye müəssislərindən fenolların təmizlənməsi çox çətin prosesdir.

Şıx və Bulvar ərazilərindən götürülmüş su nümunəsinin analizində Agilent 5975C GC/MS qaz xromatoqrafiyalı kütlə spektroskopiyasından istifadə edilmişdir [10].

Şəkil 1-də Şıxdan və Bulvardan götürdüyümüz su numunəsinin qaz xromatoqrafiyalı kütlə spektroskopiyası təqdim edilmişdir.



Şəkil 1. Şıxdan götürülmüş su numunələrinin xromatoqrafiyası



Şəkil 2. Bulvardam götürülmüş su numunələrinin xromatoqrafiyası

Su mənbələrinin problemi ilə yaxından tanış olmaq üçün statistik verilənlərə nəzər salmaq lazımdır. Hər il dəniz sularına təxminən 6 milyon ton neft karbohidrogenləri axıdılır. Dünya okeanına isə çaylar ilə təxminən 2 milyon neft axıdılır. Neft ilə dolmuş nazik təbəqə nəhəng su sahələrini əhatə edir[11].

Məlum olduğu kimi, yeni üsulların və texnologiyaların axtarışı və təkmilləşdirilməsinə dair işlər görülür. Bu üsullar öz təsirliliyi və planetimizi qorumaq xüsusiyyətlərini özündə cəmləşdirir. Araşdırılan və irəli sürülən üsulların əsas müsbət xüsusiyyəti isə ondan ibarətdir ki, çox maliyyə tələb etmir[12].

### **Ədəbiyyat**

1. Немировская И.А., Аникиев В.В., Теобальд Н., Раве А. Идентификация нефтяных углеводородов в морской среде при использовании различных методов анализа // Журн. аналит. химии. 1997. №4. С. 392-396.
2. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. С.11-15.
3. ISO 9377-2:2000. Water quality. Determination of hydrocarbon oil index. Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography. 2000. 19 p.
4. Мухаматдинова А.Р. Оценка экологического состояния и совершенствование системы мониторинга водных объектов в зоне влияния нефтехимических предприятий: дисс. канд. тех. наук: 03.02.08. Уфа, 2015. 170 с.
5. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы М.: Химия, 1974. 376 с.
6. Уварова В.И. Оценка химического состава воды и донных отложений р. Надым // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. 2011. № 11. С. 143-153.
7. Анкинович И.В., Шкаликов В.А. Влияние стоков с городской территории на гидрохимический режим реки // Псковский региональный журнал. 2011. № 12. С.76-85.
8. Хатмуллина Р.М., Сафарова В.И., Магасумова А.Т., Китаева И.М., Кудашева Ф.Х., Черных Е.М. Определение ряда фенолов в поверхностных и сточных водах методом ВЭЖХ с электрохимическим детектированием // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15. № 3. С. 48-52.
9. РД 52.24.480-2006. Массовая концентрация летучих фенолов в водах. Методика выполнения измерений ускоренным экстракционно фотометрическим методом без отгонки. Р. н/Д.: Росгидромет, ГУ «ГХИ». 2006. 36 с.
10. Другов Ю.С. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик: практ. Руководство. 2-е изд., доп. и перераб. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. С. 372-376.
11. Kochana, J., Adamaski J., Parczewski A. A critical view on the phenol index as a measure of phenol compounds content in waters. Application of abiosensor // Ecol. Chem. Eng. S. 2012. Vol. 19. P. 383-391.
12. Blummer M. Polycyclic aromatic compounds in nature // Scientific American Journal. 1976. Vol. 234. P.34-45.

### **Химический анализ проб воды Каспийского моря**

*Гаджиева С.Р., Кадырова Э.М., Джафарова Х.Ф.*

**Бакинский Государственный Университет**

*Абстракт: Фенол и его производные в настоящее время являются наиболее распространенными загрязнителями. В статье анализируются пробы воды, взятые в районах Шихова и Бульвара. Количество фенола и его производных в пробах воды анализировали методом хромато-масс-спектропии.*

## Chemical analysis of water samples from the Caspian Sea

*Hajiyeva S.R., Gadirova E.M., Jafarova H.F.*

**Baku State University**

**Abstract:** Phenol and its derivatives are currently the most common pollutants. The article analyzes water trials samples obtained in the areas of Shikhov and Boulevard. The amount of phenol and its derivatives in water samples was analyzed by gas chromatography-mass spectroscopy.

## ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

*Гаджиева С.Р., Рустамова У.Н., Кадырова Э.М.*

**Бакинский Государственный Университет**

**Açarsözlər:** *kütlə xromatoqrafiyası, xlor üzvipestisidlər, torpaq, su, tərəvəz, meyvələrinanalizi.*

**Key words:** *chromatography-mass spectrometry, organochlorine pesticides, analysis of soil, water, vegetables, fruits.*

**Ключевые слова:** *хромато-масс-спектрометрия, хлорорганические пестициды, анализ почвы, воды, овощей, фруктов.*

*Исследовано содержание ряда хлорорганических пестицидов в объектах окружающей среды – почве, воде и сельскохозяйственной продукции методом хромато-масс-спектрометрии. Были взяты пробы почвы (на территории хлопкового поля), воды, используемой для орошения этих полей, а также пробы картофеля и яблок, выращенных на близлежащих территориях. При анализе овощей и фруктов пробоподготовка (извлечение пестицидов и очистка экстракта) проведена по методу ГОСТ 32194-2013.*

Хлорорганические пестициды (ХОП) характеризуются высокой устойчивостью во внешней среде, отличаются выраженными кумулятивными свойствами. В объектах окружающей среды (почве, воде, растительном покрове) сохраняются продолжительное время. Включаются в пищевые цепи, избирательно накапливаясь в жировой ткани. Обладают свойством биоконцентрирования.

ХОП относятся к политропным ядам с выраженным действием на ЦНС, а также внутренние органы (печень, почки). Согласно Стокгольмской Конвенции (ратифицированной в 2004 г) ДДТ, гептахлор, эндрин, альдрин и др представители запрещены в ряде стран Европы, Северной и Южной Америки [1]. Однако их остаточные количества до сих пор остаются в почве, природных водах и, соответственно, в растениях. Поэтому разработка методик определения пестицидов в сельскохозяйственных продуктах является не только аналитической, но и важной социальной задачей.

Известно, что Азербайджан в недавнем прошлом являлся одной их хлопкосеющих республик Советского Союза. Обширные площади республики обильно обрабатывались ДДТ, гептахлором и др представителями ХОП.

Целью настоящей работы является исследование процессов миграции ХОП в окружающей среде и определение их остаточных количеств в объектах окружающей среды – почве, воде и сельскохозяйственной продукции.

### Экспериментальная часть

Анализ проводили на хромато-масс-спектре GC-MS (Agilent, USA) HP6890 GC, оборудованном колонкой ZB-5 (Phenomenex, USA) и масс-селективным детектором HP5975. Длина колонки 60 м, внутренний диаметр 5 мм, толщина поверхности 0,25 мкм. Использовался сополимер 5% дифенила и 95% диметилполисилоксона. В качестве внутреннего стандарта применяли пентахлорнитробензол. Объем вводимой пробы составлял 1 мкл. Температура колонки составляла 230°C. В качестве газа-носителя использовался гелий.

**Реактивы.** Вода дистиллированная по ГОСТ 6709;

Гексан;

Ацетон по ГОСТ 2603. ч. д. а.;

Дихлорметан;

Растворитель элюирующий, *раствор* дихлорметана в гексане, 20% по объему.

Смешивают 1 объем дихлорметана и 4 объема гексана.

Газ инертный, например, азот по ГОСТ 9293, ос. ч.;

Натрий *сернокислый* по ГОСТ 4166, безводный

Натрий *хлористый* по ГОСТ 4233, насыщенный раствор.

### Пробоподготовка

В целях изучения миграции пестицидов в окружающей среде, а также остаточных количеств пестицидов в объектах окружающей среды нами были взяты пробы почвы (на территории хлопкового поля), воды, используемой для орошения этих полей, а также пробы картофеля и яблок, выращенных на близлежащих территориях.

**Подготовка проб почвы** [6]. 40 г пробы почвы помещали в стеклянную конусную колбу, которую заранее ополоснули метилен хлоридом. К пробе приливали 50 мл метанола и 60 мл метилен хлорида. До начала экстракции к пробам приливали вещества, используемые в качестве внутреннего стандарта. Затем проводили экстракцию проб на ультразвуковой бане в течение 30 мин.

Далее экстракт переводится в делительную воронку через фильтр CF/C, Whatman. В делительную воронку заранее приливали 100 мл деионизированной и очищенной дихлорметаном воды. Смесь взбалтывается в течение 1 минуты, затем органическая фаза отделяется.

Процесс экстракции повторяется еще дважды без добавления метанола в течение 15 мин. Далее, объединив экстракты, пробу выпаривают до объема 2 мл в эвапораторе на водяной бане при температуре 30±5°C. Затем пробу концентрируют до 1 мл с помощью тонкой струи азота.

Анализ проб проводился с использованием растворителей хроматографической степени чистоты.

**Подготовка проб воды** [7]. Берется 1 л пробы воды, используемой для орошения. Проба помещается в делительную воронку, которую заранее ополоснули метилен хлоридом. До начала экстракции к пробам приливали вещества, используемые в качестве внутреннего стандарта. В делительную воронку также приливали 50 мл метилен хлорида. Смесь интенсивно взбалтывается в течение 1-2 мин. Далее органическая фаза отделяется.

Процесс экстракции повторяется еще дважды. Далее, объединив экстракты, пробу выпаривают до объема 2 мл в эвапораторе на водяной бане при температуре  $30 \pm 5^\circ\text{C}$ . Затем пробу концентрируют до 1 мл с помощью тонкой струи азота.

**Подготовка проб овощей и фруктов.** Анализ овощей и фруктов на предмет присутствия остатков хлорорганических пестицидов проводили по ГОСТ 32194-2013 [2]. Пробоподготовку осуществляли согласно методу. Для анализа были взяты пробы картофеля и яблок, выращенных на близлежащих территориях.

Исследуемые овощи и фрукты измельчали с помощью миксера до получения однородной массы.  $(100 \pm 0,1)$  г полученной пробы помещали в коническую колбу емкостью 1000 мл и добавляли столько воды, чтобы общий объем составил 100 мл. Проба должна хорошо пропитаться водой в течение приблизительно 5 мин. Затем в ту же колбу добавляли 200 мл ацетона, плотно закрывали и встряхивали непрерывно в течение 2 ч на механическом шейкере. Аналогично готовили холостой опыт.

Суспензию фильтровали насосом через воронку Бюхнера с фильтровальной бумагой средней пористости в колбу Бунзена вместимостью 500 мл. Коническую колбу и остаток на фильтровальной бумаге промывали двумя порциями ацетона по 25 мл, собирая смывы в ту же колбу с тубусом.

Цилиндром измеряли объем фильтрата и переносили  $1/5$  часть этого фильтрата в делительную воронку вместимостью 500 мл. Добавляли в делительную воронку 250 мл воды, 50 мл насыщенного раствора хлористого натрия и 100 мл дихлорметана. Закрывали пробкой и встряхивали в течение 2 мин. После разделения фаз нижнюю фазу (дихлорметан) сливали во вторую делительную воронку вместимостью 500 мл. Процедуру повторяли дважды с 50 мл дихлорметана и объединяли экстракты во второй делительной воронке.

Экстракт в дихлорметане промывали двумя порциями воды по 100 мл, водную фракцию отбрасывали. Экстракт в дихлорметане фильтровали через фильтровальную бумагу с 20 г сернокислого натрия в колбу для вакуумного испарителя вместимостью 500 мл. Экстракт выпаривали в вакууме при температуре не более  $40^\circ\text{C}$  до объема приблизительно 2 мл. Раствор количественно переносили в градуированную пробирку вместимостью 10 мл, используя 1-2 см гексана, и выпаривали в азоте приблизительно до 1 мл.

### **Определение хлорорганических пестицидов в объектах окружающей среды**

В данной работе исследовали возможность определения остатков хлорорганических пестицидов в почве, воде и продукции сельского хозяйства. Нижний предел определения хлорорганических пестицидов составляет:  $0,01$  мкг/г - для ор'-DDT и pp'-DDT;  $0,05$  мкг/г - для метоксихлора;  $0,005$  мкг/г - для всех остальных пестицидов.

Хроматограмма стандартного раствора пестицидов приведена на рис.1.



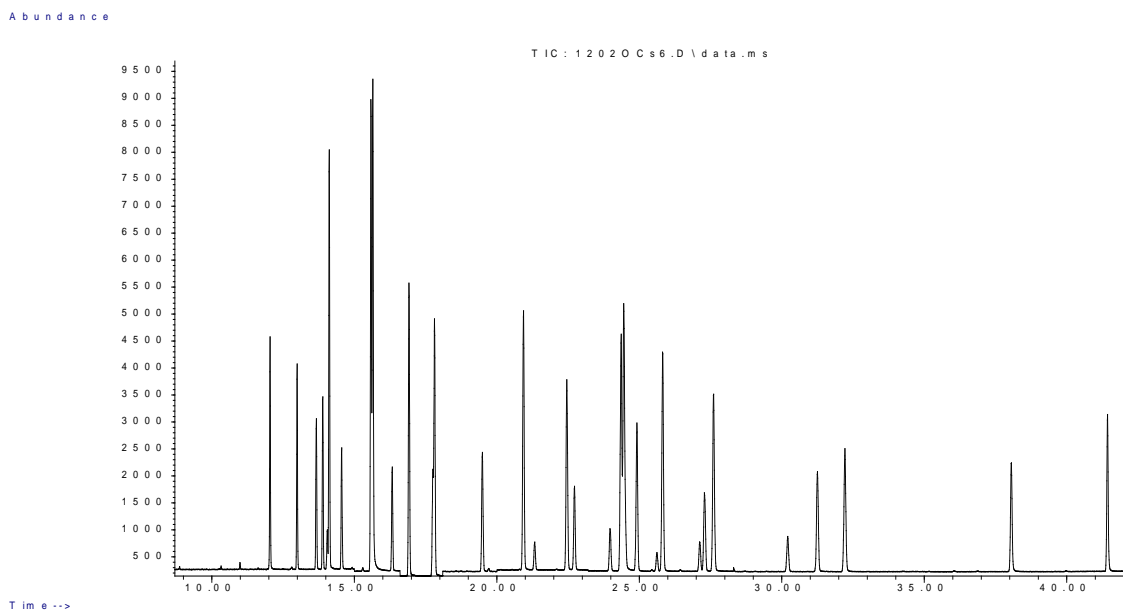


Рис.1. Хроматограмма стандартного раствора пестицидов  
 Стандартный раствор содержит:  $\alpha$  – ВНС,  $\beta$  – ВНС,  $\delta$  – ВНС, Lindane, Aldrin, Dieldrin, Endrin, EndrinAldehyde, 4,4-DDE, 4,4-DDD, 4,4-DDT, EndosulfanI, EndosulfanII, Endosulfansulfate, Heptachlor, Heptachlorepoxide, Метохлор. Стандартные растворы пестицидов с концентрацией 10 мг/л готовили в гексане.

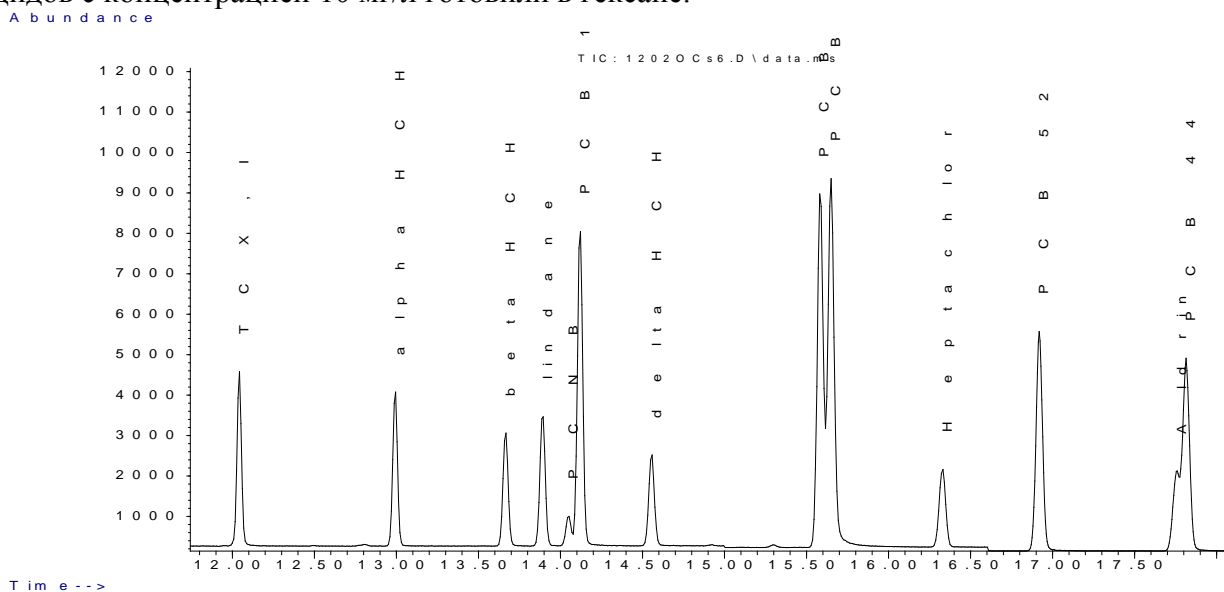


Рис 1(а). Фрагмент хроматограммы стандартного раствора пестицидов с индексацией

Время удерживания пестицидов и некоторые характеристики их определения приведены в табл.1.

Таблица 1

Некоторые характеристики методики определения пестицидов

Хлорорганические пестициды	Время удерживания, мин	Предел определения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/л
$\alpha$ – ВНС	13,00	0,005	0,05-10
$\beta$ – ВНС	13,65	0,005	0,05-10

Lindane	13,90	0,005	0,05-10
$\delta$ – BHC	14,55	0,005	0,05-10
Heptachlor	16,35	0,005	0,05-10
Aldrin	17,9	0,005	0,05-10
Heptochlor epoxide	19,5	0,005	0,05-10
Endosulfan I	21	0,005	0,05-10
4,4-DDE	22,6	0,01	0,1-10
Dieldrin	24,5	0,005	0,05-10
Endrin	25	0,005	0,05-10
4,4-DDD	26	0,01	0,1-10
Endosulfan II	27,3	0,005	0,05-10
4,4-DDT	27,6	0,01	0,1-10
Endrin Aldehyde	32,3	0,005	0,05-10
Endosulfan sulfate	38,1	0,005	0,05-10
Метoxychlor	41,4	0,05	0,1-10

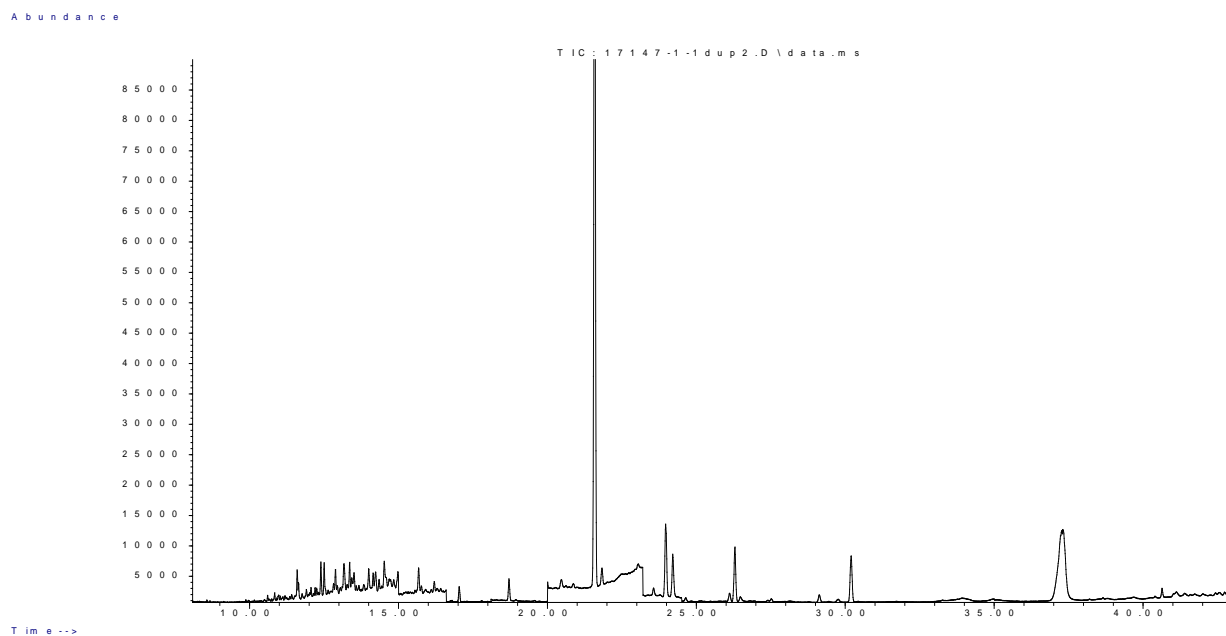


Рис.2. Хроматограмма образца почвы

Хроматограмма пробы воды приведена на рис.3.

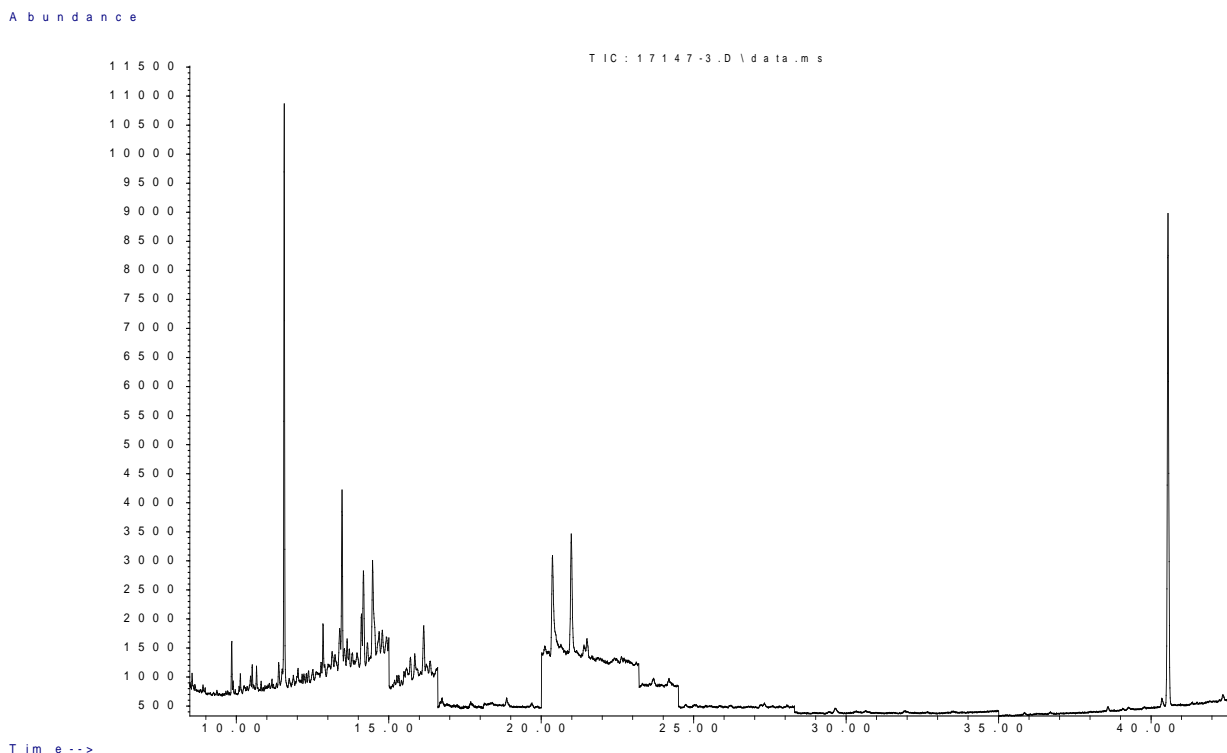


Рис.3. Хроматограмма пробы воды

Известно, что в овощах и фруктах пестициды накапливаются в различной степени [4]. В наибольшей степени способностью аккумуляции пестицидов обладают яблоки, клубника, персики, виноград, а из овощей – картофель, свекла, морковь, помидоры, капуста [5]. Нами было проведено хроматографическое определение остатков хлорорганических пестицидов в образцах картофеля и яблоках. При определении был использован матричный раствор, который получали добавлением к холостому экстракту соответствующих промежуточных стандартных растворов пестицидов, выявленных в растворе.

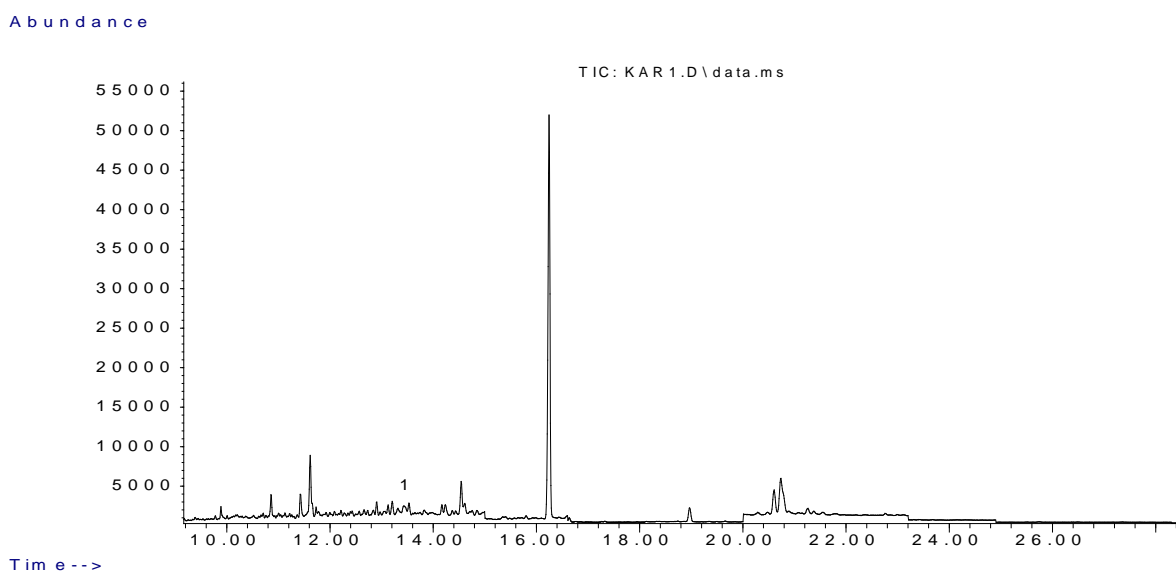


Рис.4. Хромато-масс-спектр холостого опыта: 1-пентахлоронитробензол (внутренний стандарт)

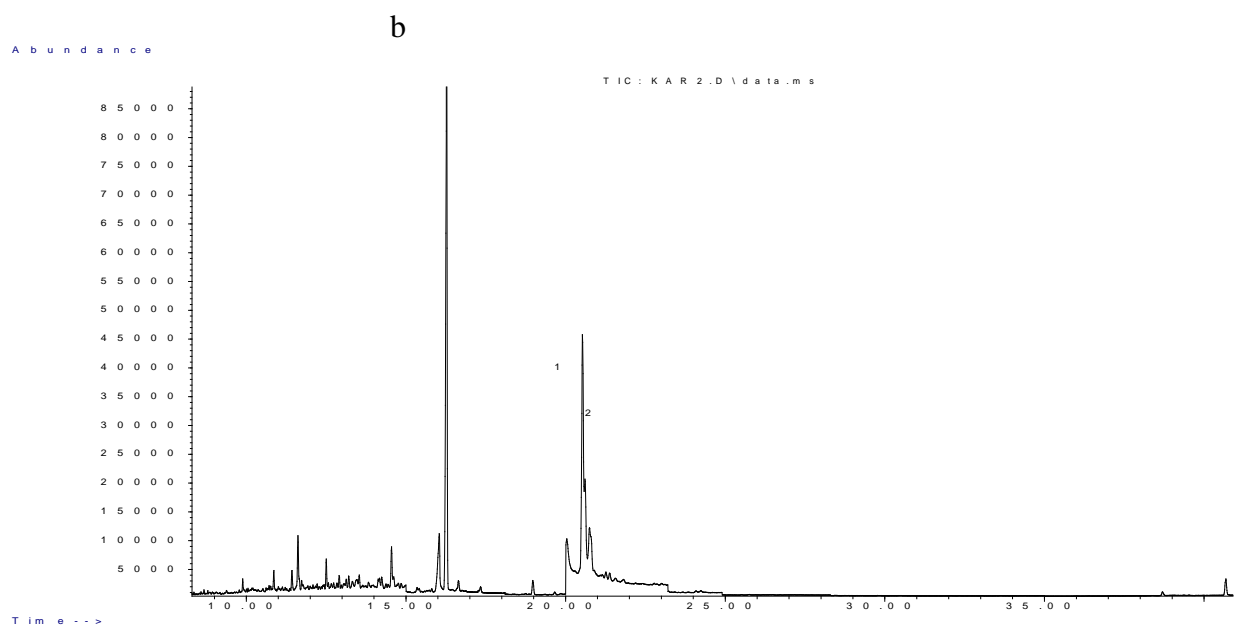
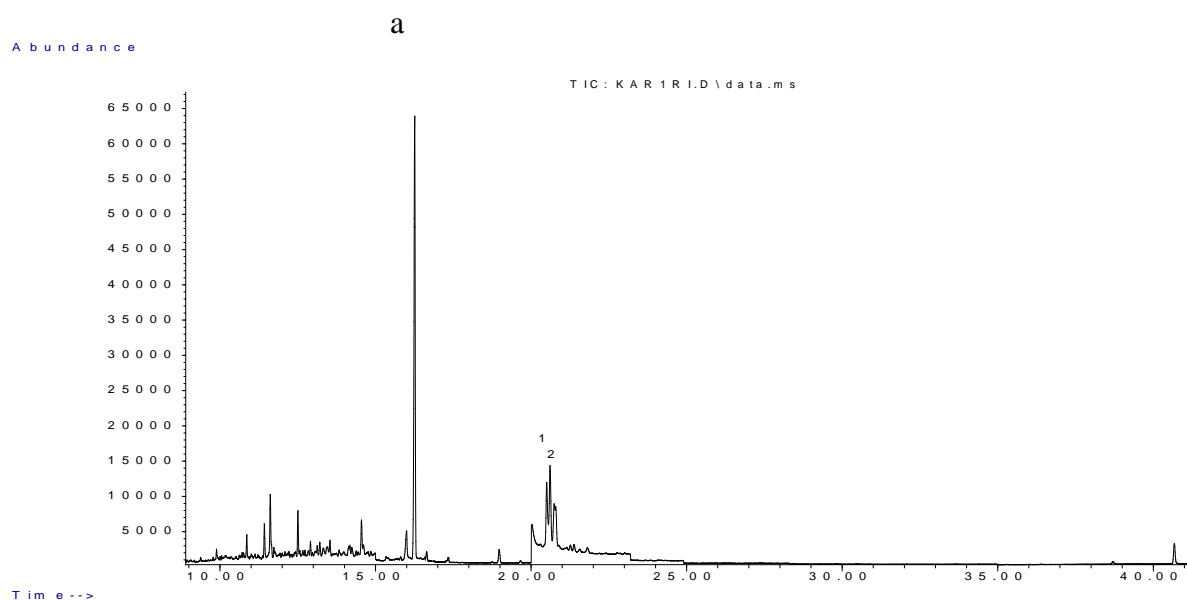


Рис.5. Хромато-масс-спектры образцов картофеля а и б: 1- Endosulfan I, 2- Dieldrin

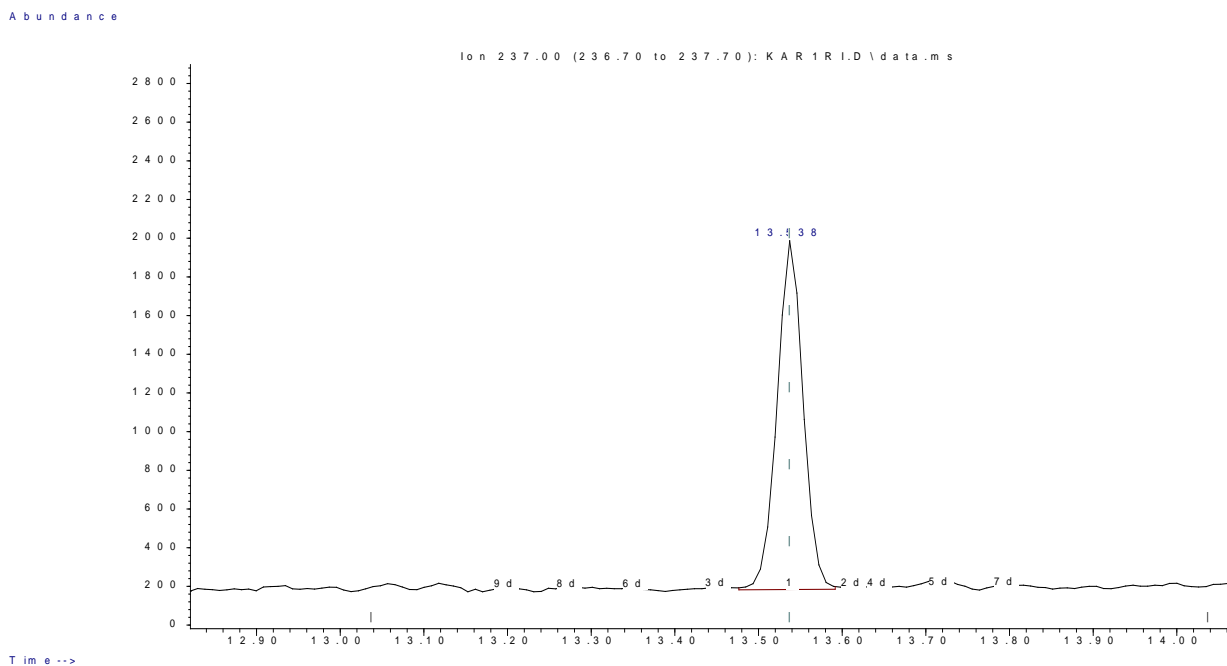


Рис.6. Пик внутреннего стандарта – пентахлорнитробензола

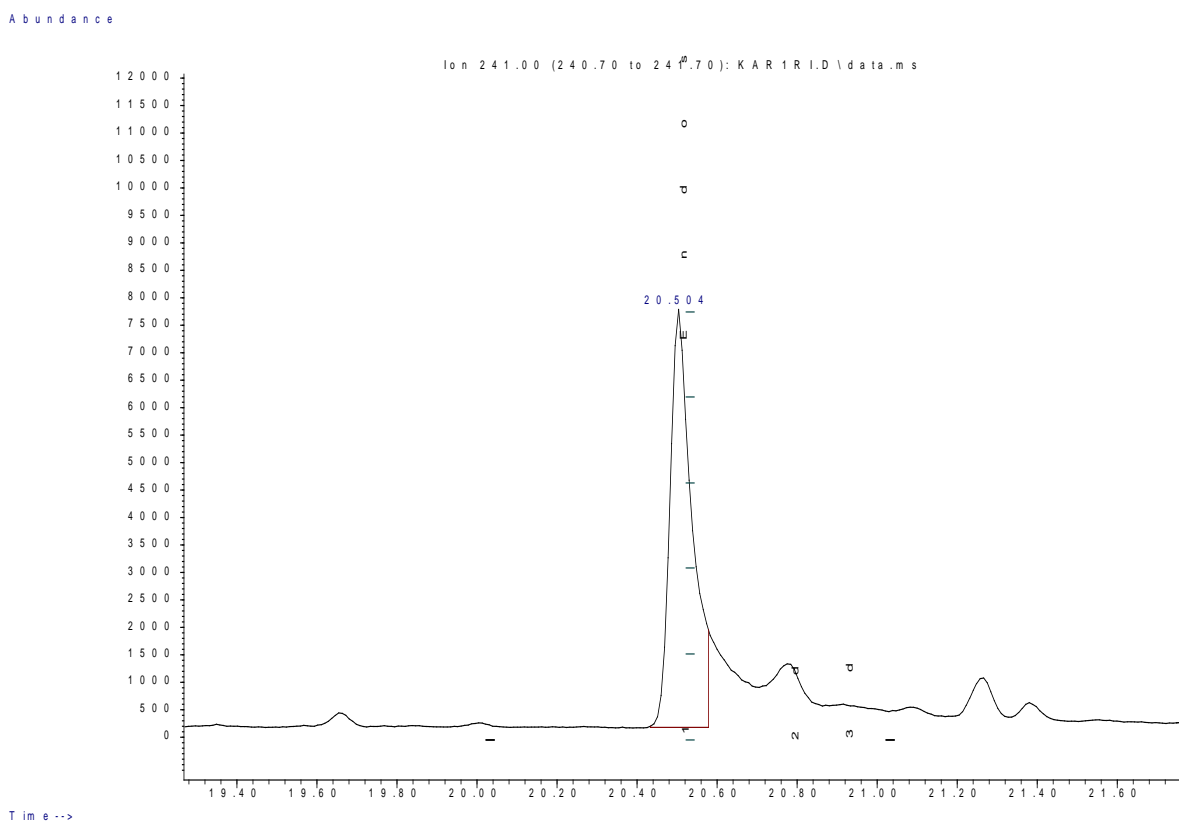


Рис.7. Хромато-масс-спектры образца яблок

Результаты определения представлены в таблице 2.

Таблица 2

**Результаты определения пестицидов в овощах и фруктах (n = 3, P = 0,95)**

Проба	Обнаруженный пестицид	Найдено, мкг/кг	Введено, мкг/кг	Найдено, мкг/кг	S <sub>r</sub> %	Степень извлечения,
-------	-----------------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	---------------------

		мкг/л	мкг/л	мкг/л		%
Почва	4,4-DDE	1,9±0,1	10,0	9,0±1	4,98	73±9
	4,4-DDD	1,3±0,09	10,0	9,8±0,05	1,61	83±3
	4,4-DDT	4,6±0,2	10,0	12,0±1	3,33	85±7
	Endosulfan I	3,6±0,2	10,0	12±1	3,28	82±7
Вода	4,4-DDT	2,2±0,15	10,0	9,8±0,4	1,8	84±3
Картофель	Dieldrin	2,05±0,15	10,0	9,1±0,4	1,9	73±4
	Endosulfan I	25,4±0,4	10,0	31,5±2,52	3,04	85±6
Яблоко	Endosulfan I	2,1±0,15	10,0	9,8±0,4	1,61	83±3

### Результаты и их обсуждение

Исследованные пестициды имеют хорошие параметры селективности и разрешения при разделении их на колонке ZB-5 (Phenomenex, USA). Предел обнаружения пестицидов, а также диапазон определяемых содержаний указаны в табл.1. Как показывают опыты, время удерживания пестицидов при их определении как в смеси, так и по отдельности может меняться, поэтому при анализе реальных объектов при возникновении трудностей в идентификации пиков следует использовать метод добавок [3].

Как известно из источников, ДДТ имеет склонность к метаболизму, т.е. к превращению в другие производные [4]. Причины метаболизма до конца еще не изучены. Это явление может происходить как при хранении и пробоподготовке образцов, так и в процессе газохроматографического анализа. Кроме того, длительное пребывание в почве также способствует трансформации ДДТ. Исследования, проведенные специальными методами, показали, что основным метаболитом ДДТ является 4,4'-дихлорфенилдихлор-этан (ДДЭ). В образцах почвы были обнаружены следы как ДДТ, так и его метаболитов. ДДТ и его производные обладают высокой устойчивостью, период полураспада в почве может составлять до 30 лет. Содержание эндосульфана I, а также ДДТ и его метаболитов в пробах почвы и воды не превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК), которая для почв составляет 0,1 мг/кг, а в воде санитарно-бытового назначения - 0,1 мг/л. Однако, содержание эндосульфана I (ПДК в овощах и фруктах составляет 0,002 мг/кг) в картофеле превышает допустимые нормы в 13 раз (табл 2).

### Литературы

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its fifth meeting; 2009. UNEP/POPS/POPRC.5 /10/ Add.2.
2. ГОСТ 32194-2013 Корма, комбикорма. Определение остатков хлорорганических пестицидов методом газовой хроматографии (с Поправкой). Введ. 01.07.2015. М.: Кодекс, 2017
3. В.Г. Амелин, Д.К. Лаврухин. Определение полярных пестицидов в воде, овощах и фруктах методом Высокоэффективной жидкостной хроматографии. Вестник МГУ, сер2, Химия, 2012, Т.53, №6, с. 392-400
4. В.Е.Медянцева. Газохроматографическое определение хлорорганических пестицидов в некоторых сельскохозяйственных продуктах, Вестник Нижегородского Университета, 2007, №5, с.50-53
5. Петрова Т.М., Смирнова И.М., Волгарев С.А // Агрехимия. 2006. № 4. С. 84.
6. Мандич А.И., Лазич С.Д., Окреш Ш.Н., Гаал Ф.Ф. // Журн. аналит. химии. 2005. 60. № 12. С. 1273.
7. You J., Weston D.P., Lydy M. J. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2004. 47. P. 141.

8. Anastassiades M., Stajnbaher D., Schenck F.J.// J. AOAC Int. 2003. 86. № 2. P. 412.

## **GS-MS METODUNA ƏSASƏN ƏTRAF MÜHİT OBJEKTlərİNDƏ XLOR ÜZVİ PESTİSİDLƏRİN TƏYİNİ**

*S.R.Hacıyeva, Ü.N.Rüstəmov, E.M.Qədirova*

**Bakı Dövlət Universiteti**

*Ətraf mühit obyektlərində: torpaq, su və kənd təsərrüfatı məhsullarında bir sıra xlor üzvi pestisidlərin tərkibi kütlə xromotoqrafiyası üsulu ilə araşdırılmışdır. Nümunələr torpaqdan (pambıq tarlasında), bu sahələri suvarmaq üçün istifadə olunan sudan, həmçinin ətraf ərazilərdə yetişən kartof və alma nümunələrindən götürülmüşdür. Tərəvəz və meyvələr analiz edilərkən nümunə hazırlanması (pestisidlərin çıxarılması və ekstraktın təmizlənməsi) GOST 32194-2013 metoduna əsasən aparılmışdır.*

## **DETERMINATION OF CHLORORGANIC PESTICIDES IN THE OBJECTS OF ENVIRONMENT BY GS-MS**

*S.R.Hacıyeva, U.N.Rustamova, E.M.Gadirova*

**Baku State University**

*The content of chlororganic pesticides in the objects of environment (soil water, agricultural products) have been investigated by GS-MS. For this purpose samples of the soil in the cotton plantation and samples of the irrigation water as well as samples of potatoes and apples have been taken. The determination of pesticides in water has been carried out devoid of the sample preparation and concentrating. Sample preparation in analysis of vegetables and fruits (pesticides extraction and extract purification) was held on State Standard method GOCT 32164-2013.*

## **CHEMICAL ANALYSIS OF INDUSTRIAL WATERS**

*Gadirova<sup>1</sup>.E.M., Mammadova<sup>2</sup>.A.T., Mehtiyeva<sup>2</sup>.S.T.*

<sup>1</sup>**Baku State University**

<sup>2</sup>**Ganja State University**

**Keywords:** *toxic compounds, phenol, wastewater, inorganic and organic C, so on.*

**Ключевые слова:** *токсичные соединения, фенол, сточные воды, неорганические и органические атомы углерода и др.*

**Açar sözlər:** *toksikii birləşmələr, fenol, çirkab su, qeyri-üzvi və üzvi C və s.*

*In this article, 3 water samples from different units of catalytic cracking plant at Azerbaijan Oil Refinery were taken and the composition was analyzed. The main purpose of the work was to determine the presence and quantity of phenol in waste water after the treatment. Also organic and inorganic C as well as the total number of N atoms was determined in the water samples taken for analysis and the results are graphically illustrated.*

**Химический анализ промышленных вод**

*Э. М. Кадырова<sup>1</sup>, А.Т.Мамедова<sup>2</sup>, С.Т. Мехтиева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>**Бакинский Государственный Университет**

<sup>2</sup>**Гянджинский Государственный Университет**

*В этой статье были взяты 3 пробы воды из разных блоков каталитического крекинга на Азербайджанском НПЗ и был проанализирован их состав. Основной целью работы было определение наличия и количества фенола в сточных водах после очистки. Также был определен органический и неорганический С, а также общее количество атомов N в пробах воды, взятых для анализа и результаты были проиллюстрированы графически.*

### **Sənaye sularının kimyəvi analizi**

*E.M.Qədirova<sup>1</sup>, A.T.Məmmədova<sup>2</sup>, S.T.Mehdiyeva<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>**Bakı Dövlət Universiteti**

<sup>2</sup>**Gəncə Dövlət Universiteti**

*Baxılan məqalədə Azərbaycanın Neft Emalı Zavodunun katalitik krekinq qurğularının müxtəlif ərazilərindən 3 su nümunələri götürülmüş və tərkibi analiz edilmişdir. İşin əsas məqsədi təmizlənmədən sonra çirkab sularında fenolun olub-olmadığını və miqdarını müəyyənləşdirmək olmuşdur. Analiz üçün götürülmüş su nümunələrində üzvi və qeyri-üzvi C ilə yanaşı N atomlarının ümumi sayı da müəyyənləşdirilmiş və nəticələr grafik şəklində göstərilmişdir.*

### **INTRODUCTION**

Phenol and its derivatives are major pollutants that contaminate the water pools. These compounds are discharged into the water basins so, affect their flora and fauna. After the catalytic cracking process of the Oil Refinery Plant in Azerbaijan, waste water is refined and discharged into the sea, however, after the treatment, the phenol and its derivatives remain the same in the waste water, which influence on the water ecosystem. Phenol concentrations are especially high inside the effluent of coke-chemical plants - up to 20 g/l, while a modern coke-chemical plant discharges up to 4–10 tons of phenol per day into reservoirs. Exceeding the natural background of phenol can serve as an indicator of the water reservoirs pollution. In phenol-contaminated natural waters, their content can reach tens and even hundreds of micrograms in 1 liter [ 1].

However, according to the experts, the presence of phenols in the air leads to circulatory system diseases. Phenol derivatives are very toxic: nitrophenolic compounds - nitrocene (carboniferous phenols), dinitrophenol, etc. These compounds are used as insecticides, fungicides and herbicides .

Influencing on the oxidative processes in tissues, they cause dissociation of oxidative forcing , which, in turn, enhances the processes of cellular oxidation, increases the oxygen demand of tissues and disrupts heat production and thermoregulation. In reservoirs, the maximum allowable concentration for phenol is 0.001 mg/l. Thus, the content of phenols in the shallow water areas of the Caspian Sea - one of the most polluted ponds - reached 8 µg/l. The average content of phenols in the water of the Northern Caspian reaches 6 µg/l, and the average value for the waters of this region is 3 µg/l. Phenols are chemically unstable, and undergo active decay in an aqueous medium. The process of self-purification of water from phenols proceeds along the path of biochemical oxidation under the influence of enzymes produced by microorganisms [2].

The destruction of phenols takes place fairly quickly at a concentration of more than 1 mg/l and phenol loss is 50–75% in a three days, however, at a concentration of several tens of micrograms in 1 liter this process slows down and the loss for the same duration is 10–15%. The fastest of all is the destruction of phenol proper, more slower cresols, even slower xyleneol. Polyatomic phenols are destroyed mainly through chemical oxidation. The presence of oil pollution slows the decay of phenols, as biodegradation of petroleum hydrocarbons forms its own phenols, increasing the overall picture of contamination [3].



The concentration of phenols in surface waters is subject to seasonal changes. During the summer period, the content of phenols decreases (with increasing temperature, the rate of decay increases). The process of self-purification of reservoirs from phenol proceeds relatively slowly and its traces can be carried away by the flow of the river over long distances, therefore, before discharge, the phenol-containing reservoirs are exposed to sufficient purification .

As we already know, in order to get rid of phenolic compounds in wastewater, it is possible to apply the modification of the Klibanov method with the use of peroxidase and talc. Peroxidase degrades phenolic compounds to polyphenols which is insoluble in water [4]. When this method is modified, namely when talc is added to the reaction mixture, the insoluble reaction products on the talc are absorbed and precipitated out of the solution. Due to this method, it is possible to completely remove the phenol from the solution, as well as to remove the reaction products. Initially, polyvinylpyrrolidone was used to remove phenolic compounds. In connection with the relative cheapness talc is being used [5].

### **EXPERIMENTAL PART**

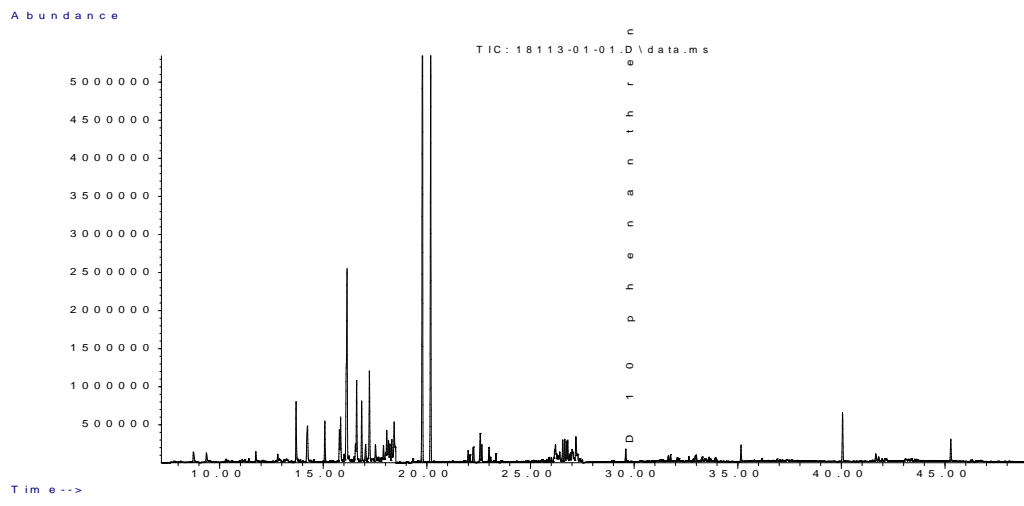
We used mass spectroscopy for the analytical determination of contaminated water taken from an oil refinery. Our goal was to determine mainly the phenol in the samples. Dichloroethane for (GC-MS) was used for water extraction. After that, phenol was determined on samples 1,2,3. For more accurate analysis, mass chromatography was carried out. The amount of phenol was determined by mass chromatography and outweighed the MPC .

Water samples were extracted into a separatory funnel. Before the extraction, the hydrogen index of the samples was reduced to pH <4. Methylene chloride was used as solvent. To prevent contamination of the extracts, samples were analyzed using a dichloromethane solvent (Rathburn, Scotland) with chromatographic purity. As internal standard, two deuterated polycyclic aromatic compounds, naphthalene-d8 and phenanthrene-d10 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, USA) were added to all samples. Extraction was carried out three times. The obtained extracts were combined in round-bottomed flasks and concentrated firstly on a rotary evaporator at a water bath temperature of  $35 \pm 5^{\circ}\text{C}$  to a volume of 5 ml, then under a thin stream of nitrogen. Concentrated extracts were transferred to samplers in a volume of 1 ml.

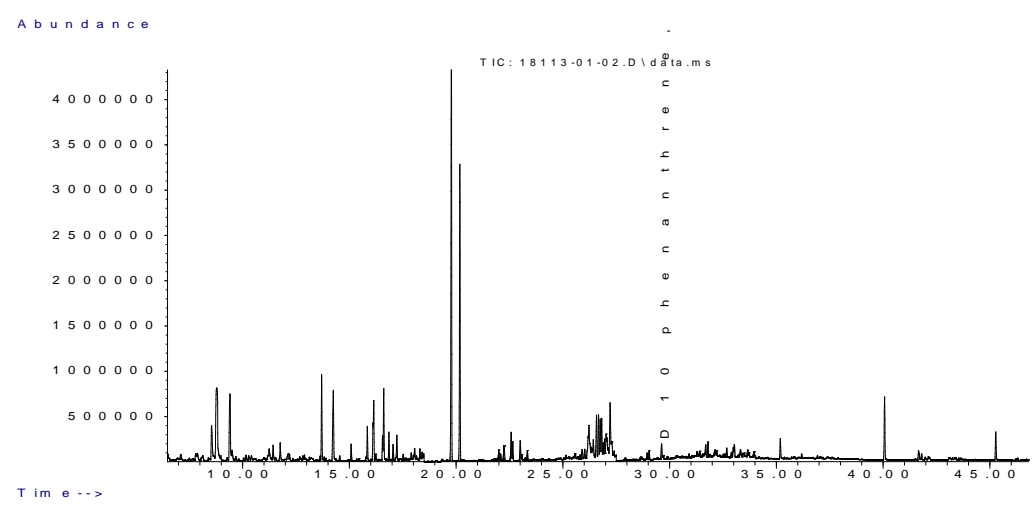
A chemical analysis of water samples was carried out on a GC-MSD gas chromatograph 6890N with a highly efficient mass-selective detector-Agilent 5975 from Agilent Technologies (USA). During the analysis of the samples, solvents were used with a chromatographic level of purity.

### **ANALYSIS OF RESULTS**

Below, mass chromatography of these samples were carried out:(Fig. 1,2,3).

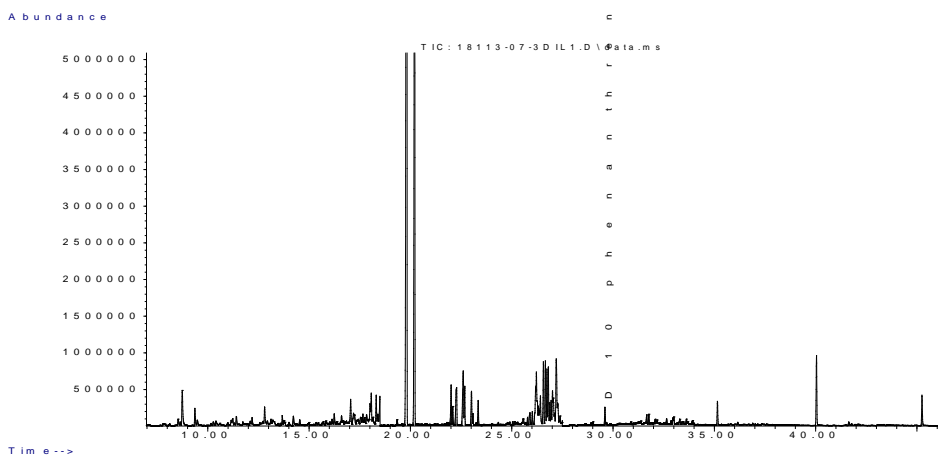


**Fig. 1.** Mass chromatography of wastewater -1.



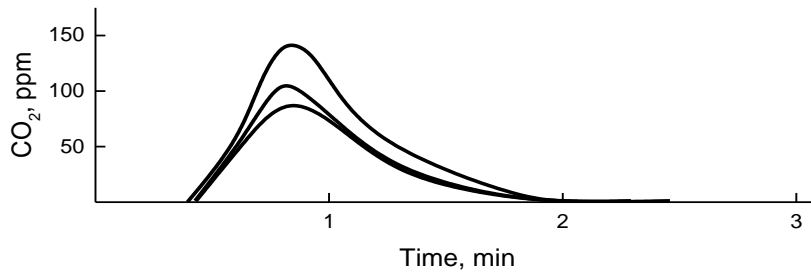
**F  
i  
g  
.**

**Fig. 2.** Mass chromatography of wastewater- 2.

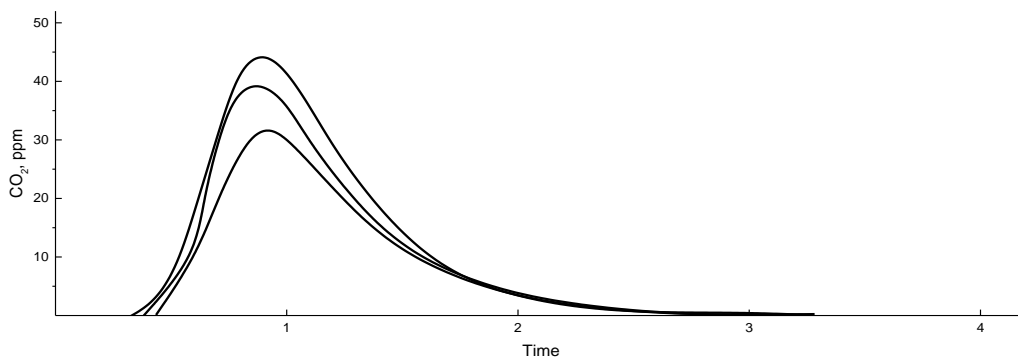


**Fig. 3.** Mass chromatography of wastewater -3.

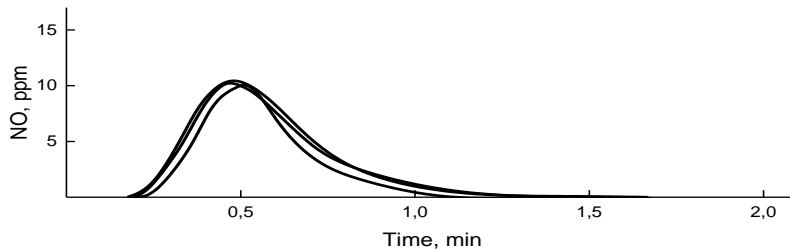
Also the total number of inorganic and organic C atoms and N atoms in the water samples-1,2,3 is found (table 1).The curves in the graph below are shown:(Fig. 4,5,6).



**Fig.4.**Dependence of concentration of inorganic C atoms from time.



**Fig. 5.** Dependence of concentration of organic C atoms from time.



**Fig. 6.** Dependence of concentration of N atoms from time.

**Table 1.**

**Total number of inorganic (IC) and organic (TOC) C and N (TN) atoms in the water samples**

	c	I <sub>eff</sub>
TOC	15.10 mg/l	
IC	27.61 mg/l	3961
TC	42.70 mg/l	6989
TN	53.81 mg/l	629.1

According to the chromatographic analysis of the 3 water samples examined, the amount of phenol was many times higher. However, the allowable concentration should be 0.1mg/l.

In conclusion, we can say that phenol and phenolic derivatives were calculated in the analyzed samples, and in the future we will examine effective and new ways of purifying phenol from polluted waters that are released into water resources. In the future, methods of cleaning using nanoparticles will be considered.

## REFERENCES

1. A.S.Stepanovsky (2000)General Ecology:Textbook//M.UNITY.510 p.
2. Novikov Yu.V (2005).Ecology circulating environment and personality: Moscow. 347 p.
3. Problems of ecological safety of water sources(2006). Ecological systems and appliances.N 5. p.17-20.
4. Korshenko A., Gul A.G.(2005). Pollution of the Caspian Sea. Hdb. Env. Chem.V. 5. Springer-Verlag. p.109–142.
5. S.R. Hajiyeva, E.M. Gadirova.(2018). Advances in Biology & Earth Sciences //Baku, vol.3.No.3. P.248–256.

## FENOLLARIN 1-METILTSIKLOPENTENLƏ QARŞILIQLI TƏSİR REAKSİYALARININ TƏDQIQI

*Qasımova F.İ., Ağamalyev Z.Z, Həsənova G.C.*

Azərbaycan MEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

E-mail: [fatimahuseynova89@gmail.com](mailto:fatimahuseynova89@gmail.com)

**Açar sözlər:** fenol, *p*-krezol, 1-metiltsiklopenten, katalizator, tsikloalkilləşmə, *p*-(1-metiltsiklopentil)fenol, 2(1-metiltsiklopentil)-4-metilfenol

**Key words:** phenol, *p*-cresol, 1-methylcyclopentene, catalyst, cycloalkylation, *p*-(1-methylcyclopentyl)phenol, 2(1-methylcyclopentyl)-4-methylphenol

**Ключевые слова:** фенол, *n*-крезол, 1-метилциклопентен, катализатор, циклоалкилирование, *n*-(1-метилциклопентил)фенол, 2(1-метилциклопентил)-4-метилфенол

**Xülasə:** Təqdim olunan işdə fenolun 1-metiltsiklopentenlə Seokar-2 katalizatoru iştirakında tsikloalkilləşmə reaksiyalarının tədqiqindən bəhs edilir.

Sənaye cəhətdən inkişaf etmiş ölkələr polimerlərin, kauçukların, yağların və yanacaqların istehsalından daha çox onların keyfiyyət göstəricilərinin yaxşılaşdırılmasına fikir verirlər. Bu məqsədlə onlara kimyəvi qatqılar əlavə olunur. Bu kimyəvi əlavələrin içərisində alkilfenol birləşmələr xüsusi yer tutur. Təsadüfi deyil ki, hazırda sənayedə istifadə olunan kimyəvi əlavələrin xeyli hissəsi alkilfenolların payına düşür.

Alkilfenollar əsasən fenolun alifatik karbohidrogenlərlə katalitik alkilləşməsindən alınır [1,2]. Katalizator kimi müxtəlif turşulardan, alkilhalogenidlərdən, kationidlərdən, alümosilikatlardan, metal oksidlərindən və s. istifadə olunur [3-5].

Alifatik karbohidrogenlərdən fərqli olaraq tsiklik karbohidrogenlər daha termostabildirlər. Onların fenollarla alkilləşmə məhsulları 500° C-dək davamlıdır.

Təqdim olunan iş fenolların seolit tərkibli Seokar-2 katalizatorundan istifadə etməklə 1-metiltsiklopentenlə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının tədqiqinə həsr olunmuşdur.

## Metod

Elmi tədqiqatların aparılması üçün xammal kimi fenol, *p*-krezol və 1-metiltsiklopentendən (1-MTSP) istifadə edilmişdir.

Fenol və *p*-krezol istifadədən qabaq qovulub təmizlənmişdir.

1-MTSP tsikloheksanolun dehidrotasiyasından alınır və aşağıdakı fiziki-kimyəvi xassələrə malikdir:  $T_{\text{qayn.}}=75^{\circ}\text{C}$ ;  $n_{\text{D}}^{20}$  -1.4347;  $\rho_4^{20}$  -0.7782; m.k.-82.

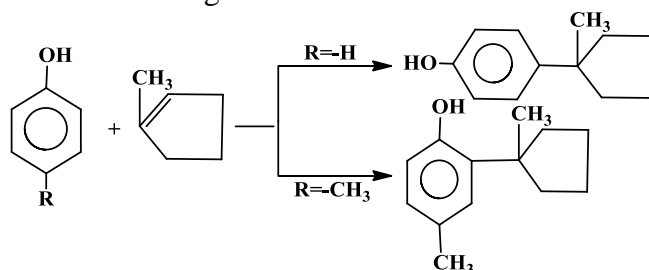
Katalizator kimi Seokar-2 istifadə olunmuşdur.

Fenolların 1-MTSP ilə tsikloalkilləşmə reaksiyaları termometr, qarışdırıcı və ayırıcı qıfla təchiz olunmuş üçboğazlı kolbada aparılmışdır. İlk öncə kolbaya hesablanmış miqdarda fenol, xırdalanmış Seokar-2 katalizatoru tökülüb qızdırılır. Temperatur  $45^{\circ}\text{C}$ -yə çatdıqda üzərinə damcı qıfından damla-damla 1-MTSP əlavə olunur. 1-MTSP əlavə edilib qurtardıqdan sonra temperatur  $80-140^{\circ}\text{C}$ -ə qaldırılır və reaksiya tədqiq olunur. Sonra reaksiya qarışığı katalizatorundan süzülüb ayrılır və rektifikasiya olunur.

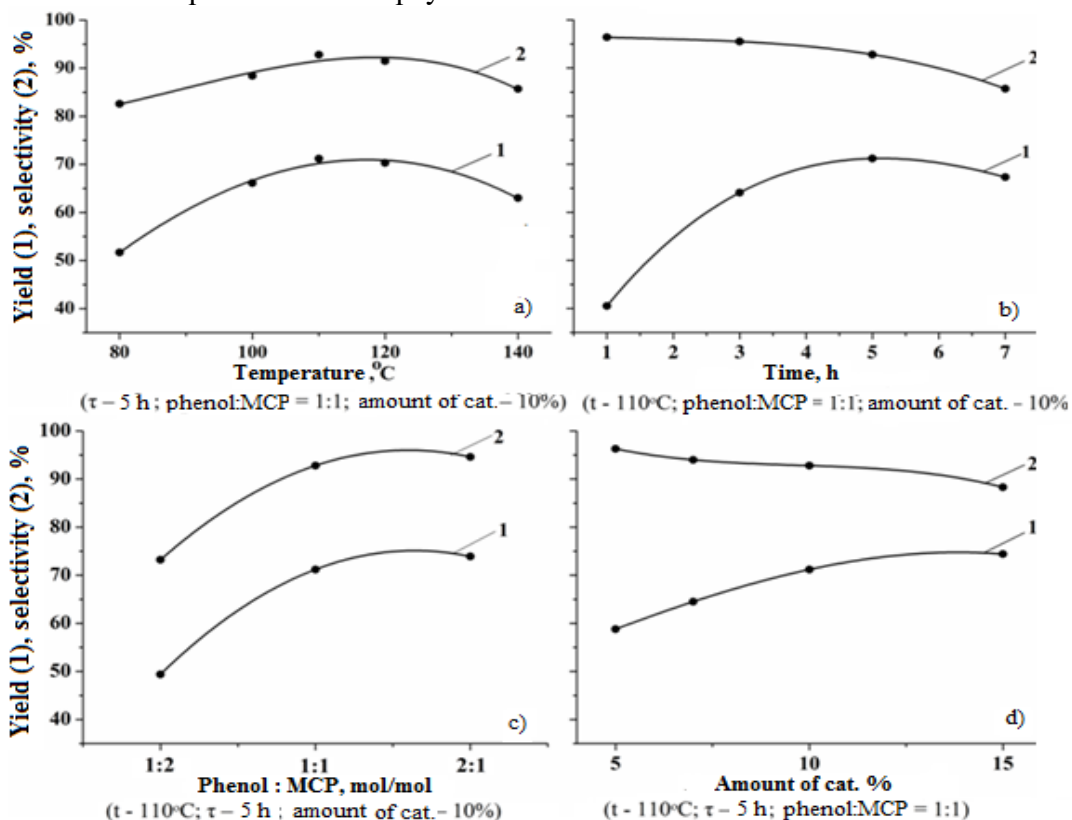
### Nəticələrin müzakirəsi

Fenolların 1-MTSP ilə tsikloalkilləşmə reaksiyalarının optimal şərait tapmaq üçün məqsədli məhsulların çıxımına və seçiciliyinə reaksiyanın temperaturunun, vaxtının, ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin və katalizatorun miqdarının təsiri araşdırılmışdır.

Fenolların 1-MTSP ilə Seokar-2 katalizatoru iştirakında tsikloalkilləşmə reaksiyaları aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Nümunə üçün şəkildə fenolun 1-metilsiklopentenlə Seokar-2 katalizatorunun iştirakında tsikloalkilləşmə reaksiyaları nəticəsində alınmış metilsiklopentil fenolun çıxımının və seçiciliyinin temperatur, reaksiyanın müddətin, ilkin xammalların mol nisbətləri və katalizatorun miqdarından asılılıq əyriləri verilir.



Şəkil. 1-metiltsiklopentil fenolun çıxımının (1) və seçiciliyinin (2) temperatur (a), vaxt (b), ilkin komponentlərin mol nisbətləri (c), katalizatorun miqdarından (d) asılılıq əyriləri

Şəkildən görünür ki, fenolun 1-metiltsiklopentilə tsikloalkilləşmə reaksiyalarını aparmaq üçün reaksiyanın temperaturunu 80, 100° C götürmək səmərəli deyil. Bu temperaturlarda 1-metiltsiklopentil fenolun çıxımı 53.2-65.8%, seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 84.0-85.7% olur. Aşağı temperaturlarda əsas məhsulun seçiciliyinin az olması reaksiya nəticəsində tsiklopentilfenil efinin əmələ gəlməsi ilə izah olunur.

Reaksiyanın temperaturunun artırılması ilə metiltsiklopentil qrupu aromatik həlqənin orto-vəziyyətinə miqrasiya (Klayzen qruplaşması) edir. Nəticədə yan məhsul kimi 2-(1-metiltsiklopentil)fenol alınır. Temperaturun 120° C qiymətində məqsədli məhsulun çıxımı 68.6%, seçiciliyi isə 90.2% olur. Reaksiya temperaturunun sonrakı artımında (140° C-də) məqsədli maddənin çıxımı və seçiciliyi aşağı düşür və müvafiq olaraq 61.3% və 84.0% təşkil edir. İlkin xammalların katalizator ilə görüşmə müddəti 3 saat olduqda məqsədli məhsulun çıxımı 65.1%, seçiciliyi isə 94.3% olur. Reaksiya müddəti 5 saat olduqda məqsədli məhsulun çıxımı və seçiciliyi müvafiq olaraq 68.6% və 90.2% olur. Reaksiya müddətinin artırılması ilə məqsədli maddənin çıxımı və seçiciliyi cüzi dəyişir. Şəkildən görünür ki, məqsədli məhsulun səmərəli çıxımı və seçiciliyi ilkin xammalların mol nisbətlərinin 1:1 qiymətlərində əldə olunur. Qarışıqda fenolun miqdarını 2 dəfə artırmaqla məqsədli məhsulun çıxımı 71.8%, seçiciliyi isə 92.4% təşkil edir. Bu zaman çıxım və seçicilik 2-3% artır. Lakin çıxım və seçiciliyin cüzi artımına görə fenolun miqdarının 2 dəfə artıq götürülməsi iqtisadi baxımdan səmərəli deyil. Katalizatorun miqdarını 10% götürdükdə məqsədli məhsulun çıxım və seçiciliyi yüksək olur.

Beləliklə fenolun seolit tərkibli Seokar-2 katalizatoru iştirakında 1-metiltsiklopentilə tsikloalkilləşmə reaksiyası üçün səmərəli şərait tapılmışdır: reaksiyanın temperaturu – 120°C, müddəti – 5 saat, ilkin komponentlərin mol nisbətləri – 1:1, katalizatorun miqdarı – 10%. Bu şəraitdə məqsədli məhsulun – *p*-(1-metiltsiklopentil)fenolun çıxımı götürülən fenola görə 68.6%, seçiciliyi isə məqsədli məhsula görə 90.2% təşkil edir.

### Ədəbiyyat

1. Ayeni A.O., Watkins G.M. Synthesis and evaluation of catecholase activities of metal complexes of 1,4-substituted piperazine Mannich base of 4-acetamidophenol. Turkishjournalofchemistry. 2018. V.42. N 5. P.1275-1284.
2. Нугуманова Г.Н. Синтез пространственно-затрудненных фенольных соединений на основе индола и его производных. ЖОХ. 2007. Т.43. №12, С.1796-1801.
3. Amirfirouzkouhi H., Kharat A.N. Application of ionic liquids as recyclable green catalysts for selective alkylation of phenol. Separation and purification technology. 2018. V.196. P.132-139.
4. Чукичева И.Ю., Стерихин Л.В., Кучин А.В. Молекулярная тандемная перегруппировка при алкилировании фенола камфеном. ЖОХ. 2008. Т.44. №1. С.69-73.
5. Зиятдинова Г.К., Будников К.К. Природные фенольные антиоксиданты. Успехи химии. 2015. Т.84. №8. С.1258-1276

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ФЕНОЛОВ 1-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕНАМИ

*Гасимова Ф.И., Агамалиев З.З., Гасанова Г.К.*

**Резюме:** Работа посвящена изучению реакций циклоалкилирования фенола с 1-метилциклопентеном в присутствии катализатора Цеокар-2.

## RESEARCH OF THE REACTIONS OF PHENOLS WITH 1-METHYLCYCLOPENTENE

*Gasimova F.I, Agamaliyev Z.Z, Hasanova G.C*

**Summary:**The presented work is devoted to the study of cycloalkylation reactions of phenol with 1-methylcyclopentene in the presence of Zeokar-2 catalyst.

## **2-HİDROKSİ-5(1-METİLSİKLOPENTİL)ASETOFENONLARIN SİNTEZİ**

*Heydərli G.Z., Nağıyeva M.V., Rəsulov Ç.Q.*

Azərbaycan MEA Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutu, Bakı şəh.

*email: [heyderligunay6@gmail.com](mailto:heyderligunay6@gmail.com)*

**Açar sözlər:** *para-(1-metilciklopentil)fenol, para-(1-metilcikloheksil)fenol, sirkə turşusu, katalizator, nano-katalitik sistem, asilləşmə, 2-hidroksi-5(1-metilcikloalkil)asetofenon*

**Ключевые слова:** *para-(1-метилциклопентил)фенол, para-(1-метилциклогексил)-фенол, уксусная кислота, катализатор, нано-каталитическая система, ацилирование, 2-гидрокси-5(1-метилциклоалкил)ацетофеноны*

**Keywords:** *para-(1-methylcyclopentyl)phenol, para-(1-methylcyclohexyl)phenol, acetic acid, catalyst, nano-catalytic system, acylation, 2-hydroxy-5 (1-methylcycloalkyl)acetophenone*

*Məqalədə para-(1-metilciklopentil)- və para-(1-metilcikloheksil)fenolların sirkə turşusu ilə Zn əsaslı nano-katalitik sistemdə asilləşmə reaksiyaları nəticəsində 2-hidroksi-5(1-metilcikloalkil)asetofenonların sintezindən bəhs olunur. Para-(1-metilciklopentil)- və para-(1-metilcikloheksil)fenolların ZnCl<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakında sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən 58.3-67.4 % çıxımla müvafiq olaraq 2-hidroksi-5(1-metilciklopentil)- və 2-hidroksi-5(1-metilcikloheksil)asetofenonlar sintez olunmuşdur.*

Kimyəvi əlavələr seçimindən asılı olaraq fotostabilizator, termostabilizator və s. funksiyalar yerinə yetirə bilər. Ədəbiyyat mənbələrindən tərkibində asetil, hidroksil fraqmentləri olan kimyəvi birləşmələrin foto- və termostabilizator kimi istifadə imkanları məlumdur[1-3]. Bu tip polifunksional xassələr onların sənayedə tətbiqi üçün geniş imkanlar açır.

Təqdim olunan iş *para-(1-metilciklopentil)- və para-(1-metilcikloheksil)fenolların sirkə turşusu ilə Zn əsaslı nano-katalitik sistemdə asilləşmə reaksiyasına uğradılaraq 2-hidroksi-5(1-metilcikloalkil)asetofenonların sintezinə həsr olunmuşdur.*

Metilcikloalkilasetofenonların alınması üçün ilkin xammal kimi *para-(1-metilciklopentil)-, para-(1-metilcikloheksil)fenollardan, sirkə turşusundan istifadə edilmişdir. Katalizator kimi nano ölçüyə gətirilmiş ZnCl<sub>2</sub> götürülmüşdür.*

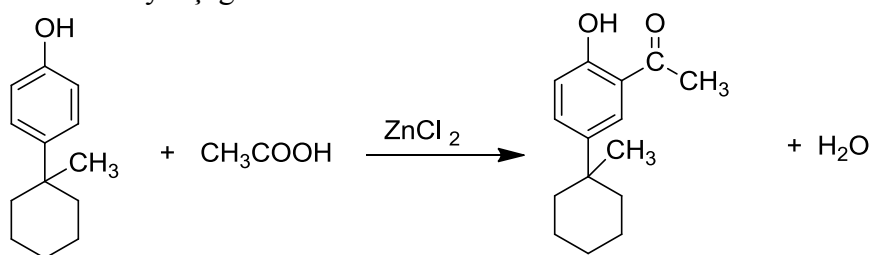
*para-(1-Metilciklopentil)- və para-(1-metilcikloheksil)fenollar fenolun 1-metilciklopentənə və 1-metilcikloheksenə KY-23 katalizatorunun iştirakı ilə katalitik tsikloalkilləşməsindən alınmışdır.*

*para-(1-Metilcikloalkil)fenolların fiziki-kimyəvi xassələri aşağıda verilir: para-(1-metilciklopentil)fenolun mol kütləsi – 176, qaynama temperaturu – 145-148°C (10mm c.st.), ərimə temperaturu – 90°C; para-(1-metilcikloheksil)fenolun mol kütləsi – 190, qaynama temperaturu – 161-164°C (10mm c.st.), ərimə temperaturu – 96°C.*

Sirkə turşusu kimyəvi təmiz istifadə olunmuşdur. Sintez olunmuş maddələrin quruluşları İQ və <sup>1</sup>H NMR analiz üsulları ilə təyin edilmişdir. İQ spektrlər Almaniyanın "Bruker" firması tərəfindən istehsal olunan "ALPA İQ-Furye" spektrometrində, <sup>1</sup>H NMR

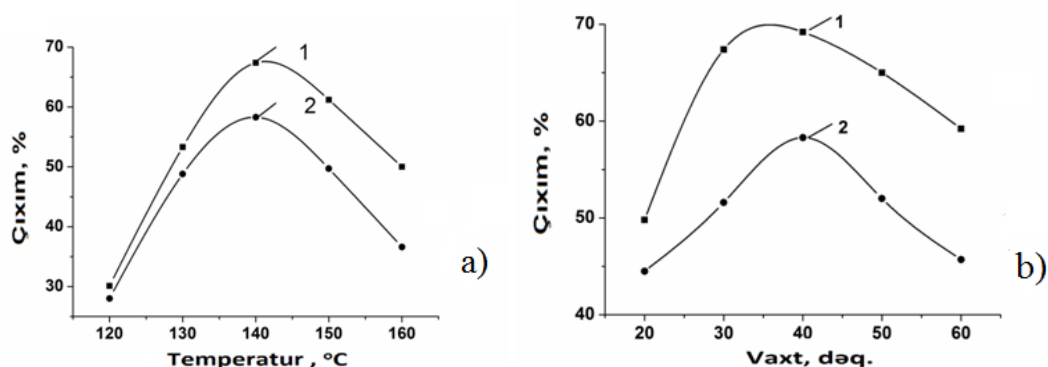
spektrləri Bruker TOP SPIN cihazında uyğun olaraq 300.13 MHz tezliklərdə aseton – d<sub>6</sub>, D<sub>2</sub>O, CDCl<sub>3</sub> və CCl<sub>3</sub> həlledicilərində çəkilmişdir.

Nümunə üçün *para*-(1-metiltsikloheksil)fenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasının tənliyi aşağıda verilir:



Göstərilən reaksiya aşağıdakı metodika ilə aparılır: 16.5q (0.12mol) nano ölçüyə gətirilmiş ZnCl<sub>2</sub> və 16.5q (0.27mol) buzlu sirkə turşusu kolbaya doldurulub qızdırılır. Temperatur 100°C-yə çatdıqda qarışığın üzərinə 19.0q (0.1mol) hissə-hissə *para*-(1-metiltsikloheksil)fenol əlavə edilir və temperatur 120-160°C-ə qaldırılır. Komponentlərin qarışdırılması 20-60 dəqiqə davam etdirilir. Sonra qarışıq xlorid turşusunun sulu məhlulu ilə yuyulur və aşağı təzyiqdə qovulur. Məqsədli məhsul etil spirti ilə yuyulur və fiziki-kimyəvi xassələri təyin olunur .

*para*-(1-Metiltsikloheksil)fenolun sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyasının istiqamətinə təsir edən əsas amillərdən biri reaksiyanın aparılma temperaturudur. Reaksiya məhsulunun çıxımının temperaturdan və vaxtdan asılılıq əyriləri aşağıdakı şəkildə verilir.



Şəkil. 2-Hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)-(1) və 2-hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)-(2) asetofenonların çıxımlarının temperaturdan (a) və vaxtdan (b) asılılıq əyriləri

Şəkildən (əyri 1) görüldüyü kimi, temperaturun aşağı hədlərində 120 °C-də 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımı xeyli aşağı olur: 30.1% (götürülən tsikloalkilfenola görə). Temperaturu 120-dən 140°C-yə qaldırmaqla məqsədli məhsulun çıxımı 30.1-dən 67.4%-dək artmış olur. Temperaturun 160°C-dən yuxarı qaldırılması ilə müsbət nəticəyə nail olmaq olmur; bu zaman çıxım 57.5%-dək aşağı düşür. Bu, yüksək temperaturda arzu olunmaz məhsulların alınması ilə izah olunur.

Məqsədli məhsulun çıxımına təsir edən digər vacib amil reaksiyanın aparılma müddətidir. Reaksiyanın müddəti 20-60 dəqiqə intervalında öyrənilmişdir.

Şəkildən (b) görünür ki, reaksiya üçün götürülən ilkin komponentlərin görüşmə müddəti 30 dəqiqə olduqda, 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenonun çıxımı götürülən *para*-(1-metiltsikloheksil)fenola görə 67.4% təşkil edir. Reaksiya müddətinin artırılıb azalması ilə elə bir ciddi dəyişiklik olmur.

Beləliklə, *para* (1-metiltsikloheksil)fenol sirkə turşusu ilə nano ölçülü ZnCl<sub>2</sub> katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyasının həyata keçirilməsi üçün aşağıda göstərilən şəraitdə: 140°C temperaturda, 30 dəqiqə müddətində məqsədli məhsulun 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)-asetofenonun çıxımı 67.4% təşkil edir.



Məqsədli məhsul qovulub ayrıldıqdan sonra onun İQ və  $^1\text{H}$  NMR- spektrləri çəkilib kimyəvi quruluşları və fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilmişdir.

Maddənin empirik formulu –  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , mol kütləsi – 232, qaynama temperaturu –  $166\text{-}168^\circ\text{C}$  (10mm c.st.), ərimə temperaturu –  $114.8^\circ\text{C}$ .

Eyni ilə *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun sirkə turşusu ilə katalitik asilləşmə reaksiyası aparılmışdır. 2-Hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenonun empirik formulu –  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , mol kütləsi – 218, qaynama temperaturu –  $150\text{-}152^\circ\text{C}$  (10mm c.st.), ərimə temperaturu –  $113.3^\circ\text{C}$ .

Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya temperaturunun  $135\text{-}140^\circ\text{C}$ , 30-40 dəqiqə müddətində 2-hidroksi-5(1-metiltsikloalkil)asetofenonların çıxımı götürülən *para*-(1-metiltsikloalkil)fenola görə 58.3-67.4% təşkil edir.

### ƏDƏBİYYAT

1. Mona Hosseini Sarvari and Hashem Shargi. Reactions on a Solid Surface . A Simple, Economical and Efficient Friedel-Crafts Acylation Reaction over Zinc Oxide (ZnO) as a New Catalyst // Jurnal Organic Chemistry 2004 , No 69, p.6953-695
2. Rajabi F., Luque R. Solventless acetylation of alcohols and phenols catalyzed by supported iron oxide nanoparticles // Catalysis Communications, 2014, v.25, p.129-132
3. Yi Zhao, Yi Dan. Synthesis and characterization of a polymerizable benzophenone derivative and its application in styrenic polymers as UV-stabilizer // European Polymer Journal, 2007, No 43, p.4541-4551

### СИНТЕЗ 2-ГИДРОКСИ-5(1-МЕТИЛЦИКЛОАЛКИЛ)АЦЕТОФЕНОНОВ

*Гейдарли Г.З., Нагиева М.В., Расулов Ч.К.*

*Институт Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана*

В статье рассмотрен синтез 2-гидрокси-5(1-метилциклоалкил)ацетофенонов в результате реакций ацилирования *para*-(1-метилциклопентил)- и *para*-(1-метилциклогексил)фенолов уксусной кислотой в нано-каталитической системе. Взаимодействием *para*-(1-метилциклопентил)- и *para*-(1-метилциклогексил)фенолов с уксусной кислотой в присутствии катализатора  $\text{ZnCl}_2$  с были получены соответственно 2-гидрокси-5(1-метилциклопентил)- и 2-гидрокси-5(1-метилциклогексил)ацетофеноны, выходами 58.3-67.4%.

### THE SYNTHESIS OF 2-HYDROXY-5(1-METHYLCYCLOALKYL)ACETOPHENONES

*Heydarli G.Z., Naghiyeva M.V., Rasulov Ch. K.*

*Institute of Petrochemical Processes of NAS of Azerbaijan*

The article considers the synthesis of 2-hydroxy-5 (1-methylcycloalkyl)acetophenones as a result of the interaction of *para*-(1-methylcyclopentyl)- and *para*-(1-methylcyclohexyl)phenols with acetic acid in a nano-catalytic system. The interaction of *para*-(1-methylcyclopentyl)- and *para*-(1-methylcyclohexyl)phenols with acetic acid in the presence of a  $\text{ZnCl}_2$  catalyst with yields of 58.3-67.4% yielded 2-hydroxy-5(1-methylcyclopentyl)- and 2-hydroxy-5(1-methylcyclohexyl)acetophenones.

# АЛКОКСИИОДИРОВАНИЕ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ В СРЕДЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПРОПАРГИЛОВОГО И АЛЛИЛОВОГО СПИРТОВ

Азизбейли А.Р.<sup>1</sup>, Талыбов Г.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт Нефтехимических Процессов им.Ю.Г.Мамедалиева НАНА Баку, 1025.

<sup>2</sup>Азербайджанский Технический Университет, AZ1073, Баку

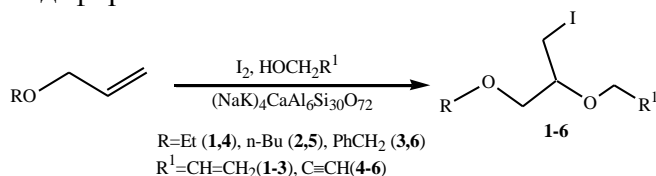
e-mail: [ezizbeyli83@mail.ru](mailto:ezizbeyli83@mail.ru); [gatalibov61@gmail.com](mailto:gatalibov61@gmail.com)

**Açar sözlər:** *Alkooksiyodlaşdırma, allil spirti, propargil spirti, klinoptilolit*

**Key words:** *Alcoxyiodination, allyl alcohol, propargyl alcohol, clinoptilolite*

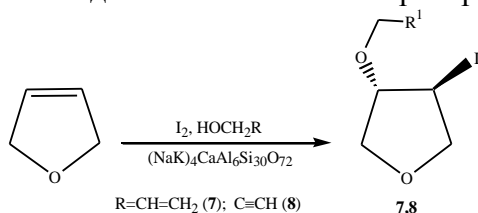
**Ключевые слова:** Алкоксиодирование, аллиловый и пропаргиловый спирт, клиноптилолит

Один из важных способов синтеза аллиловых β-иодэфиров являются алкоксиодирование алкенов непредельными С<sub>3</sub>-спиртами и иодом в присутствии HgO [1]. Нами найдено, что замена последнего на клиноптилолит (NaK)<sub>4</sub>CaAl<sub>6</sub>Si<sub>30</sub>O<sub>72</sub> способствует проведению процесса с участием более безопасного и неядовитого катализатора. В качестве замещенных алкенов использовались аллиловые эфиры, в результате алкоксигалогенирования которых получают с выходом до 80% иодэфиры.



Следует отметить, что исследованные реакции протекают преимущественно региоселективно, согласно правилу Марковникова, о чем свидетельствуют данные спектров ЯМР синтезированных соединений. О региоселективном алкоксиодировании двойной связи аллиловых эфиров свидетельствует наличие сигналов метиленовых про-тонов при ~3.95 д.д (1H, J=12.5, 5.5 Гц), и ~4.09 д.д (1H, J=12.5, 5.5 Гц), в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР продуктов реакции (1-6), а также присутствие в ИК-спектрах полосы поглощения валентных колебаний связи C-I в области 545-560 см<sup>-1</sup>.

Алкоксиодирование циклических виниловых эфиров–2,5-дигидрофурана протекают регио- и стереоселективно по двойной связи. Об этом свидетельствуют также данные <sup>1</sup>H ЯМР спектры продуктов реакции.



Синтезированные соединения представляют прозрачные жидкости темно-желтого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях и не растворимы в воде, стабильные при хранении при комнатной температуре. Отсутствие нагревания и слабая кислотность среды позволяют избежать возможных побочных процессов, например, изомеризации пропаргиловой группы в алленовую систему.

## DOYMAMIŞ PROPARGİL VƏ ALLİL SPİRTİ MÜHİTİNDƏ ALLİL EFİRLƏRİNİN ALKOKSİYODLAŞDIRILMASI

Əzizbəyli<sup>1</sup>A.R., Talıbov<sup>2</sup>G.M.

Alil efirlərinin alil və propargil spirti mühitində klinoptilolit  $(\text{NaK})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}$  iştirakı ilə alkoksilyodlaşdırılması zamanı yüksək çıxımlı  $\beta$ -yodefirlər alınır. Müəyyən etmişik ki, katalizator olaraq klinoptiloliddən istifadə edilməsi prosesi daha az zəhərli və təhlükəsiz edir.

## ALCOOXYIODINATION ALLYL ETHERS IN THE MEDIUM OF UNSATURATED PROPARGYL AND ALLYL ALCOHOLS

*Ezizbeyli<sup>1</sup> A. R., Talybov<sup>2</sup> .G. M.*

Abstract: Alcoxyiodination of allyl ethers in allyl and propargyl alcohols in the presence of clinoptilolite  $(\text{NaK})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}$  with the participation of crystalline iodine leads to the production of  $\beta$ -iodoethers of unsaturated  $\text{C}_3$ -alcohols in high yields. We have found that participation of clinoptilolite  $(\text{NaK})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}$  promote process more secure and non-toxic.

### References

[1.]TalybovG.M., 2001, TalybovG.M., MekhtievaV.Z., KaraevS.F. R. J. Org. Chem. 37, P.600

## СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ НАНО-ZnO

*Садиева Н.Ф., Искендерова С.А., Асадова Ш.Н., Черепнова Ю.П., Мусаева А.П.*

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАНА,

AZ1025, Азербайджан, Баку, пр.Ходжалы, 30

*e-mail: [ayselmusayeva.93@mail.ru](mailto:ayselmusayeva.93@mail.ru)*

*Açar sözlər: dihidroditsiklopentadienol, kəhrəba turşusu, adipin turşusu, efirləşmə, katalizator*

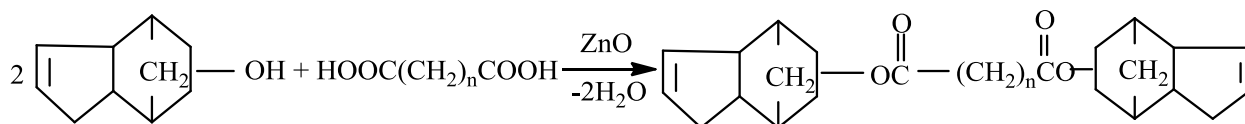
*Ключевые слова: дигидродициклопентадиенол, янтарная кислота, адипиновая кислота, этерификация, катализатор*

*Keywords: dihydrodicyclopentadienol, amber acid, adipic acid, esterification, catalyst*

Среди применяемых в промышленности пластификаторов, особое место занимают эфиры дикарбоновых кислот жирного и ароматического ряда. Это связано с тем, что многие соединения данного класса удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к пластификаторам. Они выгодно отличаются от многих пластификаторов продолжительностью действия и малой летучестью, что имеет большое значение при термопластической переработке полимеров. Кроме того, данные пластификаторы придают полимерным изделиям превосходную свето-, морозо- и водостойкость. Поэтому из общего числа вырабатываемых пластификаторов, 70-75 % составляют эфиры фталевой, адипиновой и себаценовой кислот [1-6].

В связи с вышеперечисленными преимуществами эфиров двухосновных кислот, с целью увеличения ассортимента эффективных и экологически чистых пластификаторов, в настоящей работе проводился их синтез на основе дигидродициклопентадиенола в присутствии гетерогенного катализатора нано-ZnO.

Синтез бис-дигидродициклопентадиениловых эфиров алифатических двухосновных кислот протекает по следующей схеме:



n-количество метиленовых групп.

С целью установления условий этерификации дигидродициклопентадиенола янтарной и адипиновой кислотами была проведена серия опытов по нахождению оптимального количества катализатора и соотношения реагирующих компонентов.

Синтез проводили в реакционной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, ловушкой для отделения воды и термометром. Взаимодействием кислоты и спирта (30%-ный избыток) в среде органического растворителя в присутствии катализатора нано-ZnO (размер частиц-44 нм) реакцию вели до прекращения выделения воды. Конец реакции, кроме того, контролировали определением кислотного числа периодическим взятием проб. Значение кислотного числа в конце реакции определяют расчетным путем, исходя из количества взятого катализатора. По окончании синтеза реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и отделяли смесь от катализатора фильтрованием. После отгонки растворителя, перегоняется избыток исходного спирта, а затем целевой продукт.

Таким образом, на основании ранее проведенных исследований [2,7] определены следующие оптимальные условия: растворитель – толуол (50% вес. на загрузку), катализатор – нано-ZnO, взятый в количестве 0,6-1,0 % мас. на исходную двухосновную кислоту, соотношение двухосновных кислот и дигидродициклопентадиенола 1:2,3, температура – 110-120°C, время от 3 до 3,5 часов в зависимости от длины углеводородной цепи исходных двухосновных кислот.

Определены физико-химические показатели синтезированных бис-дигидродициклопентадиениловых эфиров, которые приведены в таблице.

Некоторые физико-химические показатели дигидродициклопентадиениловых эфиров янтарной и адипиновой кислот

Название эфиров	Выход, %	Т.кип., °С/ МПа	$\rho_4^{20}$	$n_D^{20}$	Элементный состав, %				Число омыления, мгКОН/г	
					С		Н		найд.	выч.
					найд	выч.	найд	выч.		
Сукцианат	90,5	243-245/ $2,66 \cdot 10^{-4}$	1,1020	1,5069	75,4	75,6	7,7	7,3	290	291
Адипинат	89,8	260-262/ $3,99 \cdot 10^{-4}$	1,0416	1,5030	76,1	76,0	8,2	8,3	272	273

Бис - дигидродициклопентадиениловые эфиры представляют собой желтоватые вязкие жидкости с характерным запахом, не растворимы в воде, хорошо растворяются в органических растворителях.

### Литература

1. Minsker K.S/ The chemistry of chloride – containing polymers: Degradation stabilization, syntheses. New Horizons: Vova Sci. publ., Inc., Commack, USA, 2000, 200 p.
2. N.F.Sədiyeva. П-25 (TiO<sub>2</sub>) нанокатализаторунун иштиракы иля адипин туршусунун алкил ефирляринин синтези // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2011, №3, səh. 125-128.
3. Н.Ф.Садиева. Изучение активности высокодисперсных катализаторов в реакциях этерификации себаценовой кислоты алифатическими спирт // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2012, № 2, səh.73-76
4. И.Н.Вихарева, Е.А.Буйлова, В.Р.Арслаков, А.К.Мазимова. Синтез и свойства сложных эфиров адипиновой кислоты // Органическая химия, 2019, № 2, -с.33-36
5. Patent AZ İ 2015 0056 Ftal turşusunun alkil efirlərinin alınma üsulu. N.F.Sədiyeva, E.V. Zeynalov, S.A. İsgəndərova, B.K.Ağayev, Ş.N. Məhərrəмова
6. Н.Ф.Садиева, Г.Г.Насибова, С.А.Искендерова, Э.Б.Зейналов, Ш.Н.Асадова, Л.Г.Нуриев, Б.К.Агаев. Эффективные пластификаторы для поливинилхлорида // Пластическиемассы, 2018, № 3- 4, стр. 17-19
7. Н.Ф.Садиева, С.А. Искендерова, Л.М. Эфендиева, Ю.П. Черепнова, Ш.Н. Асадова, Г.Г. Насибова. Получение дициклопентадиенолового эфира смесисинтетических жирных кислот C<sub>7</sub> – C<sub>9</sub> / **Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Müasir kimyanın aktual problemləri”** Beynəlxalq konfransı, Bakı şəhəri, 2-4 oktyabr, 2019, səh.148

### NANO-ZnO KATALİZATORUNUN İŞTİRAKI İLƏ ALİFATİK TURŞULARIN MÜRƏKKƏB EFİRLƏRİNİN SİNTEZİ

*Sədiyeva N.F., İsgəndərova S.A., Əsədova Ş.N., Çerepnova Y.P., Musayeva A.P.*

Nano-ZnO katalizatorunun iştirakı ilə kəhrəba və adipin turşuları əsasında ditsiklopentadienolun mürəkkəb efirlərinin alınması üsulu verilmiş, məqsədli məhsulların yüksək çıxımı müşahidə olunan optimal şəraiti seçilmiş və fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir.

### СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ НАНО-ZnO

*Садиева Н.Ф., Искендерова С.А., Асадова Ш.Н., Черепнова Ю.П., Мусаева А.П.*

Описан метод получения сложных дигидроциклопентадиеноловых эфиров янтарной и адипиновой кислот каталитической этерификацией в присутствии нано-ZnO. Подобраны условия синтеза целевых продуктов с максимальным выходом. Изучены физико-химические свойства синтезированных диэфиров.

### SYNTHESIS OF ESTERS OF ALIPHATIC ACIDS IN THE PRESENCE OF NANO-ZnO

*Sadiyeva N.F., Isgenderova S.A., Asadova Sh.N., Cherepnova Y.P., Musayeva A.P.*

A method for obtaining of dihydrocyclopentadienol esters of (ethane dicarboxylic acid) amber and adipic acids by catalytic esterification in the presence of nano-ZnO is described. The

conditions for the synthesis of target products with the maximum yield have been selected. The physicochemical properties of the synthesized diesters have been studied.

## СИНТЕЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВОГО ДИЭФИРА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Керимова У.А., Алиева А.З., Ибрагимов Х.Д.,  
Ализаде Ш.А., Эюбова Х.Т.*

Институт нефтехимических процессов им. ак. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,  
Баку, Азербайджан

**Açar sözlər:** efirləşmə, ultrasəslə emal olunan, mürəkkəb efirlər  
*Sulfoaromatik birləşmələrin katalitik iştirakı ilə sintetik yağ turşularının etilenqlikol diefirləri sintezi aparılıb. Karbon turşuları  $(RCOO)_3Cr$  katalizatorun iştirakı ilə undekanın oksidləşməsindən alınıb. Alınan diefirin strukturu İQ spektr ilə təsdiq edilmişdir.*

**Key words:** esterification, ultrasound by treated, ester  
*An ethylene glycol diester based on synthetic fatty acids in the catalytic presence of sulfoaromatic compounds has been synthesized. Carbonic acid salts were obtained from the oxidation of undecane in the presence of a  $(RCOO)_3Cr$  catalyst treated by ultrasound. Diester structure was confirmed by IR spectrum.*

**Ключевые слова:** этерификация, ультразвуковая обработка, сложные эфиры  
*Синтезирован этиленгликолевый диэфир на основе синтетических жирных кислот при каталитическом присутствии сульфоароматических соединений. Карбоновые кислоты были получены из окисления ундекана в присутствии  $(RCOO)_3Cr$  катализатора, обработанного ультразвуком. Структура диэфира была подтверждена ИК спектром*

Сложные эфиры нефтяных кислот находят широкое практическое применение в качестве растворителей, смазочных материалов, добавок к дизельным топливам и т.д. [1,2]. В производстве синтетических полимерных материалов сложные эфиры применяют в качестве пластификаторов органических кислот из-за их способности придавать полимерным материалам эластичность, морозостойкость и формуемость, что создает возможность расширить области их применения и удлинить срок эксплуатации. Синтез сложных эфиров характеризуется возможностью присоединения углеводородных радикалов замещением водорода в гидроксильной группе карбоновых кислот. Для ускорения этого процесса нужен правильный выбор катализатора, в качестве которого нами было выбрано соединение, получаемое реакцией сульфирования дизельной фракции, выделенной из смеси Бакинских нефтей, концентрированной серной кислотой. В итоге реакции сульфирования были образованы сульфоароматические соединения и нафтен-парафиновый концентрат, подвергающийся в дальнейшем жидкофазному аэробному окислению [3]. Целью данного исследования является использование сульфоароматических соединений в качестве катализатора реакции этерификации этиленгликоля с жирными кислотами, полученными из жидкофазного аэробного окисления ундекана [4], где были поставлены следующие задачи:

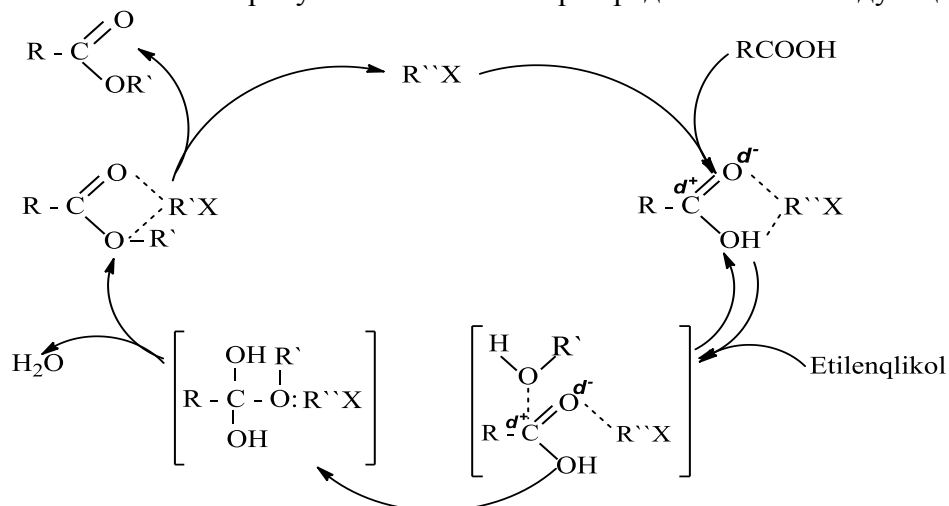
- получить информацию о параметрах реакции получения этиленгликолевых эфиров синтетических жирных кислот (СЖК) в присутствии сульфоароматических соединений

и провести сравнение с аналогичными параметрами промышленного катализатора КУ-2 ( $H^+$ );

- рассмотреть механизм образования сложных эфиров с участием сульфоароматических соединений;
- провести принципиальную оценку перспективности использования сульфоароматических соединений как катализаторов процесса синтеза сложных эфиров.

Эфиры жирных кислот синтезируются, как правило, по классическим методам этерификации в присутствии кислых катализаторов [5].

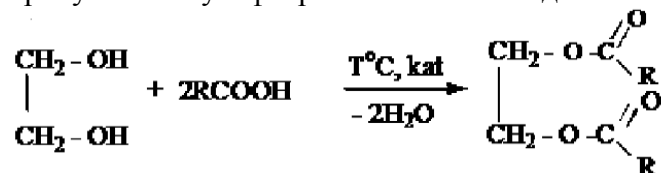
Предполагаемый общий механизм синтеза сложных эфиров жирных кислот и этиленгликоля в присутствии катализатора представляется следующим образом:



где R - радикал кислоты,  $R^1$  - диметилендигидроксид;  $R''-X$  - катализатор.

Процесс сопровождался перегонкой избытка спирта – этиленгликоля и выделением целевого продукта этиленгликолевого диэфира. Полученный диэфир имеет светло-коричневый цвет со специфическим запахом.

Схема синтеза объектов исследования – этиленгликолевого диэфира СЖК в присутствии сульфоароматических соединений в качестве катализатора реакции:



где R – радикал СЖК.

Образец полученного диэфира СЖК был идентифицирован ИК-спектроскопией, отраженной на рис.1, где были идентифицированы следующие сигналы:  $724 \text{ см}^{-1}$  отвечает маятниковым колебаниям С-Н связей группы  $\text{CH}_2$ ; слабые сигналы  $1168, 1246, 1266 \text{ см}^{-1}$  соответствуют связи С-О-С сложных эфиров, т.е. отождествляют образование незначительного количества моноэфиров; полоса поглощения  $1729 \text{ см}^{-1}$  отвечает С=О связи сложного эфира;  $1377, 1454, 2861, 2923 \text{ см}^{-1}$  полосы поглощения соответствуют деформационным и валентным колебаниям С-Н связи групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ .

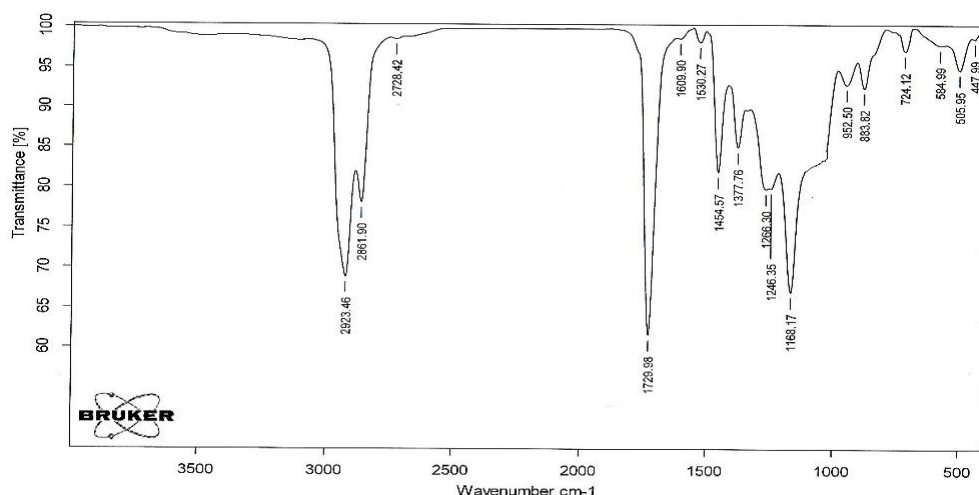


Рис. 1. ИК-спектр этиленгликолевого диэфира СЖК.

Таким образом, использование сульфоароматических соединений в качестве катализатора реакций этерификации этиленгликоля и СЖК позволяет:

- утилизацию отходов реакции сульфирования;
- уменьшить время проведения реакции в 3-4 раза, по сравнению с промышленным катализатором КУ-2 (H<sup>+</sup>) (время реакции 10-12 час; выход 70-75%) и получить целевой продукт в количестве 76.3%.

В итоге найдены оптимальные условия реакции этерификации СЖК и ЭГ: температура 110-120°C, мольное соотношение кислоты к спирту- 2:1.5, количество катализатора – 2.5 % мас. к взятой кислоте, продолжительность реакции 3-4 ч.

1. Садиева Н.Ф., С.А.Искендерова, Э.Б.Зейналов и др, Новые пластификаторы для поливинилхлорида // Пластические массы, 2011, № 2, с. 53-55.
2. Н.Ф.Садиева, А.З.Алиева, Э.Б.Зейналов и др. Новые композиционные материалы на основе поливинилхлорида // Пластические массы, 2014, № 9-10, стр. 13-15.
3. AZ Aliyeva, VM Abbasov, Kh D Ibragimov, EG Ismailov, LG Nuriev, GG Nasibova, SA Suleimanova, AP Musaeva Liquid-Phase Oxidation of Oil Hydrocarbons in the Presence of Nanostructured Mn-Containing Catalyst // Petroleum Chemistry, 2018, V 58, № 7, pp573-576
4. Kerimova U.A., Effect of ultrasound on catalytic activity of chromium salt of petroleum acids in the process of aerobic oxidation of n-undecane, Journal Processes of Petrochemistry and oil Refining, Vol. 21, No. 3, 2020, pp. 372-377
5. İsgəndərova S.A., Sədiyeva N.F., Zeynalov E.B. və b., Patent Az İ 2008 0136, Alkil efirlərinin alınması, 2008

### **Synthesis of ethylene glycol diester of synthetic fatty acids in the catalytic presence of sulphoaromatic compounds**

***Karimova U.A., Aliyeva A.Z., Ibragimov H.C.,  
Alizade Sh.A., Eyubova X.T.***

Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan

### **Sulfoaromatik birləşmələrin katalitik iştirakı ilə sintetik yağ turşularının etilenqlikol diefirinin sintezi**

***Kərimova Ü.Ə., Əliyeva A.Z., İbrahimov H.C.,  
Əlizadə Ş.A., Eyyubova X.T.***



**BITSİKLO[2.2.1]HEPT-5-EN-2-KARBON TURŞUSUNUN [1-N-(1,4,7-AZAHEPTAN)]  
AMİDİNİN BUTİLYODİD KOMPLEKSLƏRİNİN KORROZİYAYA  
QARŞI İNHİBİTOR–BAKTERİSİD XASSƏLƏRİNİN TƏYİNİ**

*Babayeva V.H., Məmmədbəyli E.H., Məmmədova N.M.,*

*AMEA akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, AZ 1025  
Bakı, Xocalı pr., 30  
e-mail: [nuraybabyeva2008@gmail.com](mailto:nuraybabyeva2008@gmail.com)*

**Açar sözlər:** korroziya, norborn-5-en-2-karbon turşusu, dietilentriamin, amid, sulfatreduksiyaedici bakteriyalar

**Key words:** corrosion, norboron-5-ene-2-carboxylic acid, diethylenetriamine, amide, sulfate-reducing bacteria

**Ключевые слова:** коррозия, норбор-5-ен-2-карбоновая кислота, диэтилен триамин, amid, сульфатвосстановливающие бактерии

**Xülasə**

Norborn-5-en-2-karbon turşusu ilə dietilentriamin əsasında alınmış amidin (1:1; 1:2) nisbətlərində alkilhalogenidlərlə qarşılıqlı təsirindən qeyri-üzvi anionlu kompleksləri sintez edilmiş və bu komplekslərin bakterisidlik effekti təyin olunmuşdur. Sintez üçün alkilhalogenidlərdən butilyodiddən (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J) istifadə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J kompleksini (1:1) 25 mq/l qatılıqda 58.4% biosid, 50 mq/l qatılıqda 94% və 100 mq/l qatılıqda 99% bakterisid effekti, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J kompleksini (1:2) 25 mq/l qatılıqda 61% biosid, 50 mq/l qatılıqda 95% və 100 mq/l qatılıqda 100% bakterisid effekti göstərməklə bakteriyaları tamamilə məhv edir.

Təbiətdə ən çox müşahidə olunan proseslərdən biri də korroziya prosesidir[1]. Metalların mikrobioloji korroziyası torpaq və su mühitində daha geniş yayılmış korroziya növüdür. Mikrobioloji korroziyanın əsas törədiciləri sulfatreduksiyaedici bakteriyalardır (SRB). Onlar yeraltı boru kəmərlərinin və digər avadanlıqların anaerob şəraitdə korroziyasına səbəb olan ən əsas mikroorqanizmlərdir. Neft sənayesi və digər sənaye sahələrində baş verən mikrobioloji korroziyanın qarşısını almaq üçün inhibitor-bakterisidlərdən geniş istifadə olunur[2,3,4]. Kompleks birləşmələrin alınması zamanı ilk öncə norborn-5-en-2-karbon turşusu və dietilentriamindən amid sintez olunur. Alınmış amidin qeyri-üzvi anionlu komplekslərinin sintezində alkilhalogenidlərdən C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Jdan istifadə olunur. Reaksiya əsasən 50–60°C arasında 3 saat qarışdırılmaqla aparılır.

Sintez olunmuş bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-karbon turşusunun [1-N-(1,4,7azaheptan)] amidinin komplekslərinin sulfatreduksiyaedici bakteriyalara qarşı antibakterial (AB) kimi sınaqlarının nəticələri cədvəldə verilmişdir:

**Cədvəl.**

Komplekslərin qatılıqdan asılı olaraq bakterisid effektinin nəticələri

Komplekslərin izopropil spirtində məhlulu	Maddənin qatılığı, C- mq/l	Bakteriyaların sayı (hüceyrə sayı/ml)	H <sub>2</sub> S miqdarı mq/l	Bakterisid effekti, Z-%
1	2	3	4	5

bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-karbon turşusunun dietilentriamin amidinin C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> J kompleksi (1:1)	25	10 <sup>4</sup>	198	58.4
	50	10 <sup>1</sup>	29.7	94
	100	10 <sup>1</sup>	4.6	99
bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-karbon turşusunun dietilentriamin amidinin C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Jkompleksi (1:2)	25	10 <sup>4</sup>	187	61
	50	10 <sup>1</sup>	25.5	95
	100	–	–	100
Yoxlama -I			Kulturasız mühitdə H <sub>2</sub> S-in miqdarı -30-32 mq/l	
Yoxlama -II	10 <sup>8</sup>		Kulturalı mühitdə H <sub>2</sub> S-in miqdarı - 476 mq/l	

Cədvəldən göründüyü kimi C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Jkompleksi (1:1) 25 mq/l qatılıqda 58.4% biosid, 50 mq/l qatılıqda 94%, 100 mq/l qatılıqda 99% bakterisid effekti, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Jkompleksi (1:2) 25 mq/l qatılıqda 61% biosid, 50 mq/l qatılıqda 95%, 100 mq/l qatılıqda 100% bakterisid effekti göstərməklə bakteriyaları tamamilə məhv edir.

### ИЗУЧЕНИЕ БАКТЕРИЦИД-ИНГИБИТОРНЫХ СВОЙСТВ C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J КОМПЛЕКСОВ [1-N-(1,4,7-АЗАГЕПТАН)АМИДА БИЦИКЛО[2.2.1]-ГЕПТ-5-ЕН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Бабаева В.Г., Мамедбейли Э.Г, Мамедова Н.М.*

#### Абстракт

Синтезированы неорганические анионные комплексы реакцией взаимодействия алкилгалогенидов с амидом, полученном на основе норбор-5-ен-2-карбоновой кислоты и диэтиленetriamina в различных соотношениях (1:1, 1:2) и исследован бактерицидный эффект этих комплексов. Для синтеза использовали такие алкилгалогениды как C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J. Установлено, что комплекс C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J при соотношении (1:1) при концентрации 25 мг/л проявляет 58.4% биоцид, при концентрации 50 мг/л 94% и при концентрации 100 мг/л 99%-ный бактерицидный эффект. Комплекс C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J при соотношении (1:2) концентрации 25 мг/л проявляет 61% биоцид, при концентрации 50 мг/л 95%, и а при концентрации 100 мг/л 100% -ный бактерицидный эффект.

### STUDY OF BACTERICIDE-INHIBITOR PROPERTIES OF C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J COMPLEXES OF [1-N-(1,4,7-AZANEPTANE)AMIDE OF BICYCLO[2.2.1]-HEPT-5-EN-2-CARBOXYLIC ACID

*Babayeva V.G., Mammadbayli E.H., Mammadova N.M.*

#### Abstract

Inorganic anionic complexes were synthesized by the reaction of interaction of alkyl halides with an amide prepared on the basis of norboron-5-en-2-carboxylic acid and diethylenetriamine in various ratios (1: 1, 1: 2), and the bactericidal effect of these complexes was investigated. For synthesis, we used such alkyl halides as C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J. It was found that the C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J complex at a ratio (1:1) at a concentration of 25 mg/l exhibits a 58.4% biocid, at a concentration of 50 mg/l 94% and at a concentration of 100 mg/l 99% bactericidal effect. A C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J complex at ratio (1:2) and a concentration of 25 mg/l shows 61% biocid, at a concentration of 50 mg/l 95% and at a concentration of 100 mg/l 100% bactericidal effect.

## Ədəbiyyat

1. Андреев Н. Н., Кузнецов Ю. И., Федотова Т. В. О защите стали от коррозии растворами летучих ингибиторов, Защита металлов. 2001, Т. 37, №1. с. 513
2. Аббасов, В.М. Самедов А.М., Гусейнова Н.М. Создание новых катионных ПАВ и исследование их в качестве бактерицидов-ингибиторов коррозии. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2001, №4, с. 6-10
3. Angell P., Urbanic K. Sulphate-reducing bacterial activity as a parameter to predict localized corrosion of stainless alloys. Corros. Sci. 2000, Vol. 42, pp. 897–912
4. S.S. Abdel Rehim a, O. Hazzazi, M. Amin, F. Khaled, On the corrosion inhibition of low carbon steel in concentrated sulphuric acid solutions. Part I: Chemical and electrochemical (AC and DC) studies. Corrosion Science, 2008, Vol. 50, pp. 2258–2271

## ALLİLNORBORNİLKARBOKSİLATIN SİNTEZİ REAKSİYASININ TƏDQIQI

*İbrahimova M.C., Qədirli V.S., Mahmudova E.Q., Rəsulova R.A., İsmaylova C.H.*

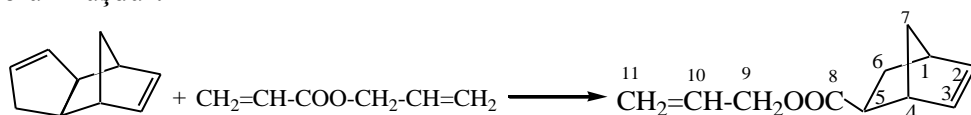
AMEA-nın akad.Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı şəhəri  
E-mail: [qedirli.vusale@mail.ru](mailto:qedirli.vusale@mail.ru)

**Açar sözlər:** tsiklopentadien, allilakrilat, akril turşusu, bitsiklik monomerlər, allilnorbörnilykarboksilat.

**Keywords:** cyclopentadiene, allylacrylate, acrylic acid, bicyclic monomer, allylnorbornylcarboxylate.

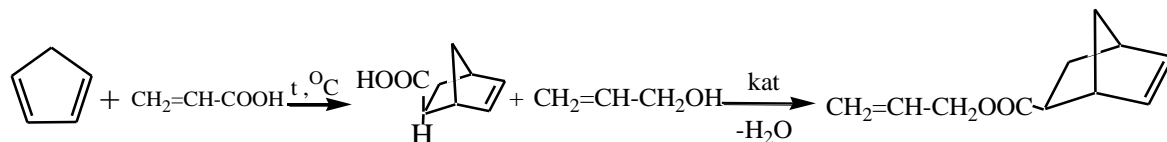
Müasir dövrdə neft-kimya elminin inkişafı ilə əlaqədar olaraq yüksək keyfiyyətli, yeni polifunksional tərkibli alitsiklik sırası monomerlərin sintezi sahəsində intensiv tədqiqat işləri aparılır. Tədqiqatların istiqamətlərindən biri də tərkibində funksional qrup saxlayan tsiklo-, politsikoalkil akrilat mürəkkəb efirlərinin alınması sahəsidir [1-3].

Hazırki işdə tsiklopentadienin allilakrilatla (AA) Dils Alder reaksiyası, [4+2] tsiklobirləşmə reaksiyasının tədqiqi, allilnorbörnilykarboksilat (ANK) monomerinin sintezi əks olunmuşdur:



ANK-nın sintezinin optimal şəraitinin tapılması üçün müxtəlif faktorların təsiri öyrənilmiş, müəyyən olunmuşdur ki, 185°C temperaturda, TTDD:AA mol nisbəti müvafiq olaraq 1:3, 3 saat reaksiya müddətində məqsədli məhsulun çıxımı 80% təşkil edir.

Sintez etdiyimiz allilbitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-ilkarboksilatın quruluşunu təsdiqləmək üçün bu birləşmələrin sintezi qarşılıqlı sintez reaksiyası vasitəsi ilə də həyata keçirilmişdir. Qarşılıqlı sintez iki mərhələdə aparılmışdır. İlkin mərhələdə tsiklopentadienin akril turşusu ilə tsiklobirləşmə reaksiyasından 98% çıxımla norbornenkarbon turşusu sintez olunmuş, növbəti mərhələdə isə həmin birləşmənin allil spirti ilə efirləşmə reaksiyasından ANK alınmışdır.



Alınan birləşməyə bir qədər KMnO<sub>4</sub> məhlulu tökdükdə məhlulun rəngi dəyişərək açıq rəng almışdır ki, bu da maddənin tərkibində vinil qrupunun mövcudluğunu sübut edir.

Sintez olunan monomerin C<sub>11</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> fiziki-kimyəvi xassələri aşağıda göstərilmiş, qay.temp 102-106°C/10-12 mm c.süt.,  $d_4^{20}$  1.1038,  $n_D^{20}$  1.4898, quruluşu İQ- və NMR

spektrroskopiya üsulları ilə təsdiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, hər iki üsulla alınan ANK–nın fiziki-kimyəvi göstəriciləri və quruluşu identikdir. Spektr nümunələri Almaniyanın “Bruker” şirkəti tərəfindən istehsal olunan ALPHA İQ FURYE spektrometrində 600-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalğa tezliyi diapazonunda çəkilmişdir. İQ spektrin 1727  $\text{cm}^{-1}$  udulma zolağında mürəkkəb efirin C=O rabitəsinin valent ,1167  $\text{cm}^{-1}$  –də C-O əlaqəsinin valent dəyişikliyi, 1636  $\text{cm}^{-1}$  –də norbornen halqasındakı ikiqat  $\pi$  C=C əlaqəsinin valent dəyişikliyi, 833  $\text{cm}^{-1}$  –də C=C əlaqəsinin deformasiya dəyişikliyi, 929, 985  $\text{cm}^{-1}$  –də alfa vəziyyətdə olan C=C əlaqəsinin deformasiya, 3060  $\text{cm}^{-1}$  –də =CH qrupunun valent dəyişikliyi , habelə, 1448  $\text{cm}^{-1}$  –də CH<sub>2</sub> qrupunun C-H əlaqəsinin deformasiya, 2871, 2968  $\text{cm}^{-1}$  –də valent dəyişikliyi müşahidə olunmuşdur. Sintez olunan monomerin quruluşu ABŞ-ın “Bruker” şirkətinin AV-300 qurğusunda çəkilmişdir.

NMR <sup>1</sup>H,  $\delta$ , m.h.: 3.82 H<sup>1</sup>, 2.86 H<sup>5</sup>, 2.33-2.61 H<sup>6</sup>, 2.67 H<sup>4</sup>, 6.39 H<sup>2</sup>, 6.33 H<sup>3</sup>, 1.83-2.17 H<sup>7</sup>, 3.65 H<sup>9</sup>, 5.21 H<sup>10</sup>, 4.56-5.18 H<sup>11</sup>, NMR <sup>13</sup>C,  $\delta_c$ , m.h.: 174.0 (C<sup>8</sup>), 43.77 (C<sup>5</sup>), 46.59 (C<sup>1</sup>), 29.10 (C<sup>6</sup>), 42.97 (C<sup>4</sup>), 49.30 (C<sup>7</sup>), 136.10 (C<sup>2</sup>), 135.10 (C<sup>3</sup>), 20.87 (C<sup>9</sup>), 118 (C<sup>10</sup>), 132.72 (C<sup>11</sup>).

### ƏDƏBİYYAT

1. Jihai Tang, Y. Xu, F. Zhou, Xitong Chen, M.F. Cui, Xu Qiao // Synthesis of cyclohexyl acrylate with cation exchange resin as catalyst, 2011, 31(8), p. 57-59
2. Hideo S., Takayasu N., Shinichiro T. Synthesis of novel tricyclodecylacrylates derivatives // Nippon Kagakkai KoenYokoshu, 2000, v. 78, No. 2, p.1412.
3. Мамедов М.К., Кадырлы В.С. Получение акриловых диэфиров на основе монозамещенных непредельных бициклических эфиров // Химические проблемы, №3, 2013, стр. 295-300

### THE RESEARCH OF THE SYNTHESIS OF ALLYLNORBORNILCARBOXYLATE

*Ibrahimova M.C., Kadirli V.S., Makhmudova E.Q., Rasulova R.A., Ismailova C.H.*

Institute of Petrochemical Processes named by acad. Y.H.Mammadaliyev of ANAS, Baku

Abstract: The reaction of cycloaddition of allyl acrylate to cyclopentadien have been studied and as a result allylnorbornylcarboxylate with yield 80% have been synthesized. Condition of reaction and the physical-chemical properties of allylnorbornylcarboxylate were defined.

### ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА АЛЛИЛНОРБОРНИЛКАРБОКСИЛАТА

*Ибрагимова М.Д., Кадырлы В.С., Махмудова Э.Г., Расулова Р.А., Исмаилова Дж.Г.*

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, Баку  
Ключевые слова: циклопентадиен, аллилакрилат, акриловая кислота, бициклический мономер, аллилнорборнилкарбоксилат.

Резюме: Изучена реакция циклоприсоединения аллилакрилата к циклопентадиену, и в результате синтезирован аллилнорборнилкарбоксилат с выходом 80%. Определены условия реакции и найдены физико-химические свойства аллилнорборнилкарбоксилата.

# OLEFİNLƏRİN OLİQOMERLƏŞMƏSİ ÜÇÜN YENİ $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ ƏSASLI KATALİZATORUN SİNTEZİ

*İbrahimov H.C., Əhmədova R.H., Məmmədli F.S.,  
Mehdiyeva N.Ə.*

AMEA-nın Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

**Açar sözlər:** Heterogen katalizator, zol-gel metod, metal oksidləri, termoqravimetrik analiz

**Key words.** Oligomerization, alkylation, ionic liquids, a modifier, polymer composite.

Oligomerləşmə prosesinə son illər diqqətin artması neftin emalı zamanı əldə edilən alken fraksiyalarının zəngin mənbəyindən qaynaqlanır. Bundan əlavə, təbii qazdan maye karbohidrogenlərin istehsalı üçün yeni texnologiyalar işlənib hazırlanmaqdadır və bu qazların böyük tonajlı ehtiyatlarından istifadənin ən perspektivli yollarından biri də katalitik emal yolu ilə bu birləşmələr əsasında yanacaqlar üçün yüksək oktanlı komponentlərin sintezidir.

Alkenlərin oliqomerləşməsi prosesi həm homogen, həm də heterogen katalizatorların iştirakı ilə həyata keçirilə bilər. Bununla birlikdə, heterogen proseslərin homogenə nisbətən bir sıra üstünlükləri vardır, məsələn, reaksiya məhsullarından katalizatorun asan ayrılması, katalizatorun yenidən sistemə qaytarılması və proses zamanı əmələ gələn çirkab suların olmaması və s. Bu baxımdan tədqiqatçılar alkenlərin oliqomerləşməsində ekoloji baxımdan daha sərfəli olan heterogen proseslərinin inkişafına diqqəti artırmaqdadırlar.

Seolit əsaslı katalizatorlar olefinlərin oliqomerləşməsində geniş istifadə olunsada, onların əsas çatışmazlığı oliqomerləşmə reaksiyası zamanı əsasən mikroməsələrin proses zamanı əmələ gələn yüksək molekullu birləşmələrlə örtülməsi səbəbindən güclü dezaktivasiya olunmasıdır. Bu səbəbdən hal-hazırda bir çox tədqiqat işləri maksimum aktivlik, seçicilik göstərən və dayanıqlılığı ilə fərqlənən yeni heterogen katalitik sistemlərin yaradılmasına yönəldilmişdir.

Təqdim olunan tezisdə olefinlərin oliqomerləşməsi prosesi üçün yeni, tərkibində bor oksidi saxlayan  $Al_2O_3$  katalizatorunun sintezindən bəhs edilir. Bu sistemin seçilməsinin üstünlüyü ondadır ki, onu asan almaq mümkündür, prosesdə stabil aktivlik göstərməklə yanaşı, yüksək termiki davamlılığı ilə də fərqlənir ki, bu da katalizatorun bir neçə dəfə sistemə qaytarılmaqla istifadə imkanlarını yüksəltmiş olur.

Metal oksidlərin alınmasında perspektivli istiqamətlərdən biri zol-gel metodu olduğundan,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  monoetanolaminin iştirakı ilə otaq temperaturunda hidrolizə uğradılmaqla əvvəl  $Al(OH)_3$  zolu, sonra isə temperaturu  $80-90^\circ$ -yə yüksəltməklə onun geli alınmışdır [1-3]. Alınmış gel bir neçə dəfə distillə suyu ilə yuyulub qurudulduqdan sonra, ortobor turşusu məhlulu ilə müxtəlif nisbətlərdə qarışdırılaraq termoemal edilmişdir.

Alınan məhsul skanlaşdırıcı kalorimetrik metodla tədqiq olunmuşdur.  $H_3BO_3$ - $Al(OH)_3$  sisteminin termogravimetrik analizinin nəticələri temperaturun yüksəlməsi ilə komponentlərin qarşılıqlı təsirdə olmasını müəyyənləşdirmişdir. TG/DTA nəticələrinə əsasən demək olar ki, nümunələrdə ( $120^\circ C$ -də qurudulmuş) fiziki adsorbsiya olunmuş və kristallaşma suyun ayrılması  $150-200^\circ C$  temperatur intervalında endotermik piklərlə müşayiət olunur. DTG və DTA əyrilərindəki  $300-500^\circ C$  temperatur intervalındakı maksimumlar  $Al(OH)_3$ -in dehidratlaşması nəticəsində  $\gamma$ -alüminium oksidin alınması və kristallaşması ilə əlaqələndirilir [4]. Nümunələrdəki bor oksidinin miqdarının 20%-dək artırılması termoqramdakı qalonun genişlənməsi və intensivliyinin azalması ilə müşayiət olunur. Nümunələrin DTA əyrilərində əlavə olaraq  $700-850^\circ C$  temperatur intervalında ekzo-effektin mövcudluğu və TG-əyrisində kütlədə itkisi  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$  tərkibli kristallik strukturun formalaşmasını göstərir.

Müəyyənləşdirilmişdir ki, nano  $\gamma$ -alüminium oksidin bor oksidi ilə müxtəlif miqdarlarda (1-20% küt.) modifikasiya olunması inkişaf etmiş səthə malik nanomateriallar əldə etməyə imkan verir ( $S_{xüs.səth}=190-280 \text{ m}^2/\text{q}$ ,  $V_{məsamə}=0.43-0.60 \text{ cm}^3/\text{q}$ ).

### Ədəbiyyat

5. Ibrahimov Hikmet, Malikli Sara, Ibrahimova Zenfira et.al. Ni- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for obtaining nanocarbon by decomposition of natural gas // Applied Petrochemical Research, 69, 2021, p.1-5.
6. Dumeignil F., Rigole M., Guelton M., Grimblot J. Characterization of boria-alumina mixed oxides prepared by a sol-gel method. 2. Characterization of the calcined xerogels // Chemistry of Materials, v.17, №9, 2005, p.2369-2377.
7. Chunduri L.A., Rattan T.M., Molli M., Kamiseti V. Single step preparation of nano size gamma alumina exhibiting enhanced fluoride adsorption // Materials Express, 4, 2014, p.235-241.
8. Ибрагимов Х.Д., Рустамли Г.Ю., Меликли С.Р. и др. Синтез и физико-химические свойства нанодисперсного оксида алюминия // Məruzələr. Reports. Доклады, v.71, №3-4, 2020, с.34-40.

### OLEFİNLƏRİN OLİQOMERLƏŞMƏSİ ÜÇÜN YENİ AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ƏSASLI KATALİZATORUN SİNTEZİ

*Ibrahimov H.C., Əhmədova R.H., Məmmədli F.S., Mehdiyeva N.A.*

#### Xülasə

Olefinlərin oliqomerləşməsi prosesi üçün zol-gel metodundan istifadə olunmaqla yeni, tərkibində bor oksidi saxlayan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatoru sintezi edilmişdir. Termiqravimetrik metodla H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Al(OH)<sub>3</sub> sisteminin analizi həyata keçirilmiş, DTA əyrisində 700-850°C temperatur intervalında ekzo-effektin mövcudluğu və onun TG-əyrisində kütlə itkisi ilə müşayiət olunması 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tərkibli kristallik strukturun formalaşmasını sübut edir. Müəyyənləşdirilmişdir ki, nano  $\gamma$ -alüminium oksidin bor oksidi ilə müxtəlif miqdarlarda (1-20% küt.) modifikasiya olunması inkişaf etmiş səthə malik nanomateriallar əldə etməyə imkan verir ( $S_{xüs.səth}$ =190-280 m<sup>2</sup>/q,  $V_{məsamə}$ =0.43-0.60 cm<sup>3</sup>/q).

### СИНТЕЗ НОВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ДЛЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

*Ибрагимов Х.Д., Ахмедова Р.Г., Маммадли Ф.С., Мехдиева Н.А.*

#### Резюме

Золь-гель методом для олигомеризации олефинов был синтезирован новый катализатор Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащий в своем составе оксид бора. Проведен анализ системы H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Al(OH)<sub>3</sub> термогравиметрическим методом. Наличие экзоэффекта на кривых ДТА в интервале температур 700-850°C, сопровождающееся потерей масс в ТГ-кривой подтверждает формирование кристаллической структуры 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлено, что модификация нано- $\gamma$ -оксида алюминия оксидом бора в различных количествах (1-20 масс.%) позволяет получать наноматериалы с развитой поверхностью ( $S_{уд.}$ =190-280 м<sup>2</sup>/г,  $V_{пор}$ =0,43-0,60 см<sup>3</sup>/г).

### SYNTHESIS OF A NEW AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>BASED CATALYST FOR OLIGOMERIZATION OF OLEFINS

*Ibrahimov H.C., Ahmadova R.H., Mammadli F.S., Mehdiyeva N.A.*

#### Summary

A new boric oxide-containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was synthesized using the zol-gel method for the oligomerization of olefins. The analysis of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Al(OH)<sub>3</sub> system by thermogravimetric method shows that, the presence of exo-effect in the temperature range of

700-850°C on the DTA curve accompanying with weight loss in the TG-curve proves the formation of a crystalline structure containing  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ . It was found that the modification of nano  $\gamma$ -aluminum oxide with boric oxide in different amounts (1-20% wt.) allows to obtain nanomaterials with a developed surface ( $S_{\text{specific surface}} = 190-280 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\text{pore}} = 0.43-0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

## OLIGOMERIZATION AND ALKYLATION IN THE PRESENCE IONIC LIQUID CATALYST SYSTEMS

*Seidova Kh.H., Babashova Y.M.,  
Aliyeva R.V., Bagirova Sh.R.*

*The Institute of Petrochemical Processes named after acad. Y.H. Mammedaliyev  
of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku*

**Xülasə.** Təqdim olunan tezis yeni ion-maye katalitik sistemlərin (İMKS) iştirakında  $\alpha$ -olefinlərin oliqomerləşməsi, aromatik karbohidrogenlər və aromatik karbohidrogenlərlə zəngin olan neft fraksiyalarının olefinlərlə (heksen-1, okten-1, desən-1) (oligo)alkilləşdirilməsi, alınan məhsulların xüsusiyyətlərinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir.

**Резюме.** Представленный тезис посвящен разработке процессов олигомеризации  $\alpha$ -олефинов и (олиго)алкилированию ароматических углеводородов и нефтяных фракций, богатых ароматическими углеводородами с олефинами (гексен-1, октен-1, децен-1), в присутствии новых ионно-жидкостных каталитических систем (ИЖКС) и изучению свойств полученных продуктов.

**Absrtact.** The thesis is dedicated to the development of processes of oligomerization of  $\alpha$ -olefins and (oligo)alkylation of aromatic hydrocarbons and petroleum fractions rich in aromatic hydrocarbons, with  $\alpha$ -olefins (hexene-1, octene-1, decene-1) in the presence of ionic-liquid catalytic systems (ILCS) and the study of the properties of the products obtained.

Recent days ionic liquids (IL) which were added in the principles of "Green Chemistry" have been increasingly employed because of their preferences in the oligomerization and alkylation processes. It is known that the main goal of the research is to create new catalytic systems that allow to regulate the direction of the reaction to obtain (oligo)alkylate products with the required structure. Our main goal is to use various modifiers as reaction regulators in a familiar chloraluminat-type ionic liquid catalytic system, too.

The oligomerization and alkylation processes carried out in the presence of  $\text{AlCl}_3:\text{DEAHCl}$  (ILCS-1),  $\text{AlCl}_3:\text{TEAHCl}$  (ILCS-2),  $\text{AlCl}_3:\text{PHCl}$  (ILCS-3) ionic liquids catalytic systems and was used  $\text{ROTiCl}_3$ , (nano)metal-polymer composite (NMPC) in the catalytic system as a modifier. As well, zinc chloride ( $\text{ZnCl}_2$ ) was used in the catalytic system as a component and the results were compared. The products obtained were analyzed by NMR-, IR-, UV- spectroscopy, mass – chromatography, molecular weight distribution (MWD), DSC, DTA, fluorescent indicator adsorption (FIA) methods.

It was shown that, the fractional composition of obtained products, physical - chemical and viscosity - temperature properties of them have been changed in wide range depending on nature of olefins, components of ILCS, their molar ratios and also of the reaction conditions. The obtained oligomers have a narrow molecular weight distribution, high thermo - and thermal oxidation stability, high viscosity index, low freezing and high flashing temperatures. The use of NMPC taken as a modifier in the alkylation process improves the dispersibility of ILCS according to our investigations. This shows a great impact on two-phased catalytic systems. Moreover, the selectivity of the target product increases and it is possible to regulate molecular parameters. So, the addition of NMPC and  $\text{ZnCl}_2$  orient the

process in a more alkylating direction. In this case, the composition of the reaction product changes and becomes more homogeneous. No paraffin was found in the products.

## BUTOKSİLLƏŞDİRİLMİŞ HİBRİDLƏŞMİŞ FENOLFORMALDEHİD OLİQOMERLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

*Əliyeva A.P., Əmiraslanova M.N., İbrahimova M.C., Əhmədbəyova S.F., Rüstəmov R.Ə.*

AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı şəhəri

**Açar sözlər:** fenolformaldehid oliqomeri, polikondensləşmə, modifikasiya, benzilamin, efirləşmə, n-butanol

**Ключевые слова:** фенолформальдегидный олигомер, поликонденсация, модификация, бензиламин, этерификация, н-бутанол

**Keywords:** phenolformaldehyde oligomer, policondensation, modification, benzylamine, etherification, n-butanol

Fenolformaldehid oliqomerlərinin (FFO) makromolekullarında reaksiyaqabiliyyətli funksional qrupların mövcudluğu istismar zamanı bərkimə proseslərinin idarə olunmasında mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu sıradan olan birləşmələrin örtük, yapışqan, əlaqələndirici kompozisiya tərkibləri kimi uğurlu tətbiqi onların sintezi və tədqiqi istiqamətində elmi işlərin aparılmasının aktuallığını müəyyənləşdirir. Sadə sintez texnologiyası ilə ekoloji cəhətdən az təhlükə doğuran, yüksək istismar göstəricilərinə malik yeni tərkib və quruluşlu FFO-ların alınması imkanlarının geniş olması da onların funksional reaksiyalarının, başqa sözlə, təkrar polikondensləşmə, modifikasiya, polimer-analoji çevrilmələr, efirləşmə və s. proseslərin mümkünlüyü ilə əlaqədardır.

FFO-ların modifikasiyasında istifadə olunan çoxsaylı reagentlər sırasında azot saxlayan üzvi birləşmələrin xüsusi rolu vardır. Ötən illərin tədqiqatlarında özünü doğrultmuş, ikisindən biri benzoquanaminlə modifikasiya olunan FFO-ların həlledicidə hibridləşmə məhsulu və sonuncunun butoksilləşməsindən alınan oliqomerlər ED-20 markalı epoksid qatranı ilə örtük kompozisiya tərkibləri kimi yüksək nəticələr göstərmişdir [1,2]. Azotlu fraqmentlərin makromolekullara daxil edilməsi onların polyarlığını artırmaqla yanaşı, bərkimə proseslərində də mühüm rol oynayır və metal səthinə adgeziya göstəricilərinə müsbət təsir göstərir.

Qeyd olunanları nəzərə alaraq ikisindən biri benzilaminlə modifikasiya olunmuş rezol və novolak tipli FFO-ların həlledicidə - dioksanda təkrar polikondensləşməsi prosesi həyata keçirilmiş, daha sonra alınan məhsul n-butanolla efirləşdirilmişdir. Rezol və novolaklarda fenolun formaldehidə mol nisbəti müvafiq olaraq 1:1,2 və 1:0,85 təşkil etmiş, modifikasiya olunmuş ilkin oliqomerlərdə benzilaminin 1 mol fenola görə miqdarı 0,1-0,4 mol intervalında dəyişmişdir. İlkin mərhələdə alınan rezol və novolak tipli oliqomerlərin həlledicidə-dioksanda təkrar polikondensləşməsi onların müvafiq olaraq 1:2 və 2:1 kütlə nisbətində həyata keçirilmişdir. Üçüncü mərhələdə sonuncunun turş mühitdə n-butil spirti ilə efirləşdirilməsi nəticəsində qırmızı-qonur rəngli, şəffaf, parlaq, özlü-axıcı məhsul alınmışdır. Hibridləşmə mərhələsində reaksiya mühitində qalmış həlledicinin artıq miqdarı efirləşmə zamanı ayrılan qarışıqın tərkibində kənar edilmişdir. Son məhsul efirləşdirilmiş hibrid oliqomerin n-butanolda məhluludur. n-Butanolun artıq miqdarının istismar zamanı qovulmasına ehtiyac yoxdur, belə ki, onun boya-lak materiallarının həlledicisi kimi istifadə olunduğu məlumdur. Bu, örtükəmələgətirici kompozisiya məhlullarının alınması zamanı həlledici sərfini azaldır. Alınan məhsulların quruluşunu və fiziki-kimyəvi xassələrini tədqiq etmək məqsədilə spirtin artığı vakuumda qovulmuş, müvafiq analizlər aparılmışdır. Butoksi-qrupların oliqomer makromolekullarına daxil edilməsi qeyri-polyar həlledicilərdə (məs., solventdə) həllolmanı



yaxşılaşdırır, məhsulun parlaqlığını artırır və kompozisiya tərkiblərində fiziki-mexaniki xassələrin – adgeziya elastiklik, bərklik – yüksək göstəricilərini təmin edir [3].

Sintez proseslərinin material balansı tərtib edilmişdir.

Proseslərin ayrı-ayrı mərhələlərində alınan oliqomerlərin quruluşu İQ-spektroskopiya üsulu ilə müqayisəli araşdırılmışdır. Analizlər “BRUKER”(Almaniya) istehsalı olan ALPHA İQ-Furye mikroskopunda  $600-4000\text{ cm}^{-1}$  dalğa tezliyində aparılmışdır. Spektrlərin təhlili ilkin oliqomer makromolekullarının metilol, amin qrupları, eləcə də novolakda fenol hidrosilinə nəzərən orto-, rezolda isə orto- və para- vəziyyətdə olan mütəhərrik hidrogen atomlarının qarşılıqlı təsiri nəticəsində ehtimal olunan strukturun formalaşdığını göstərir. Hibrid oliqomer zənciri bir-birilə növbələşmiş novolak və rezol makromolekullarından ibarət həm xətti, həm də şaxəli quruluşlu oliqomer strukturudur. Son məhsulun spektrində ehtimal olunan qrup və rabitələrin – N-H rabitələrinin  $1511\text{ cm}^{-1}$ -də deformasiya,  $3299$  və  $3344\text{ cm}^{-1}$ -də valent rəqslərinə,  $1120\text{ cm}^{-1}$ -də C-O-C rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun udulma zolaqlarının müşahidə olunması modifikasiya və butoksilləşmə proseslərinin baş verdiyini təsdiqləyir.

Sintez olunmuş efirləşdirilmiş hibrid oliqomerlər epoksi-fenol kompozisiya tərkibləri kimi tövsiyə olunur. Bu məhsullarla ED-20 epoksid qatranı əsasında alınan örtük kompozisiyalarının fiziki-mexaniki xassələrinin öyrənilməsi istiqamətində tədqiqat işləri aparılaraq ilkin qənaətbəxş nəticələr alınmışdır.

### Ədəbiyyat

1. Амирасланова М.Н. The covering composite materials based on ethers of hybridized phenol formaldehyde oligomers // Материалы 4-ой научно-практической конференции с международным участием на тему «Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья», г.Уфа, 2017, стр.14-20
2. Алиева А.П., Мамедзаде Ф.А., Амирасланова М.Н. Эпоксидно-фенольные покрытия // Промышленное производство и использование эластомеров, 2018, №1, стр.8-13
3. Əliyeva A.P., Əmiraslanova M.N., İbrahimova M.C., Yusifzadə F.Y., Məmmədzadə F.A., Rüstəmov R.Ə. Benzilaminlə modifikasiya olunmuş epoksi-fenol örtük kompozisiyalarının fiziki-mexaniki xassələrinin tədqiqi // Naxçıvan Dövlət Universitetinin “Elmi əsərlər” jurnalı, 2019, №4(101), səh.56-61

### BUTOKSİLLƏŞDİRİLMİŞ HİBRİDLƏŞMİŞ FENOLFORMALDEHİD OLİQOMERLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

*Əliyeva A.P., Əmiraslanova M.N., İbrahimova M.C., Əhmədbəyova S.F., Rüstəmov R. Ə.*

#### Xülasə

İkisindən biri 1 mol fenola görə 0.1-0.4 mol benzilaminlə modifikasiya olunmuş rezol və novolak tipli fenolformaldehid oliqomerlərinin 1:2 və 2:1 kütlə nisbətində həlledicidə - dioksanda təkrar polikondensləşmə məhsulu n-butanolla efirləşdirilmişdir. Ayrı-ayrı mərhələlərdə alınan məhsulların quruluşu İQ-spektroskopiya üsulu ilə müqayisəli araşdırılmış, proseslərin qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir. Sintez olunmuş efirləşdirilmiş hibrid oliqomerlərin ED-20 markalı epoksid qatranı ilə örtük kompozisiya tərkibləri kimi ilkin qənaətbəxş nəticələrin alınması qeyd edilmişdir.

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БУТОКСИЛИРОВАННЫХ ГИБРИДНЫХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

*Алиева А.П., Амирасланова М.Н., Ибрагимова М.Дж., Ахмедбекова С.Ф., Рустамов Р.А.*

## Резюме

Проведена этерификация н-бутанолом продуктов повторной поликонденсации фенолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов при их массовом соотношении 1:2 и 2:1 в растворителе – диоксане, при этом один из исходных олигомеров модифицирован 0.1-0.4 молями бензиламина в расчёте на 1 моль фенола. Изучена предполагаемая структура полученных в различных стадиях продуктов ИК-спектроскопическим методом, выявлены закономерности процессов. Отмечено получение удовлетворительных результатов в качестве покрытий композиций на основе этерифицированных гибридных олигомеров с эпоксидной смолой марки ЭД-20.

## SYNTHESIS AND STUDY OF BUTOXYLATED HYBRID PHENOLFORMALDEHYDE OLIGOMERS

*Aliyeva A.P., Amiraslanova M.N., Ibrahimova M.J., Akhmedbekova S.F., Rustamov R. A.*

### Summary

Esterification with n-butanol of re-polycondensation products of resole and novolac types phenol-formaldehyde oligomers at their mass ratio 1:2 and 2:1 in dioxane solvent was carried out, with one of the original oligomers modified with 0.1-0.4 moles of benzylamine per 1 mole of phenol. The proposed structure of the products obtained at various stages was studied by IR-spectroscopy and the regularities of the processes were revealed. It was noted that satisfactory results were obtained as coatings for compositions based on esterified hybrid oligomers with ED-20 epoxy resin.

## ALKELGERMANIUM HALOGENLƏRLƏ BƏZİ İKİLİ AMİNLƏRİN REAKSIYALARININ TƏDQIQI.

*Cafərov E.F., Həsənova R.B., Alverdiyeva F.A.  
Gəncə Dövlət Universiteti*

Bu məqalə alkelgermanium halogenlərlə bəzi ikili aminlərin reaksiyası tədqiqat işinə həsr olunub.

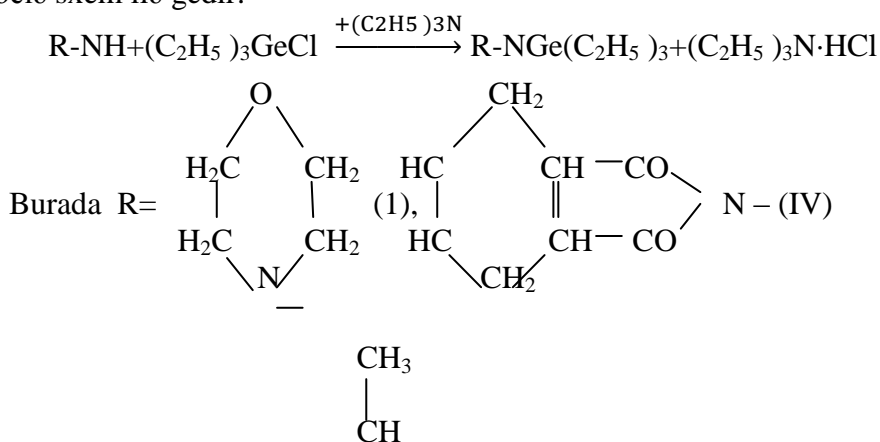
**Açar sözlər:** *morfolin, üzvi birləşmələr, benzol, imidlər*

**Keywords:** *morfolins, organic compound, benzols, imides*

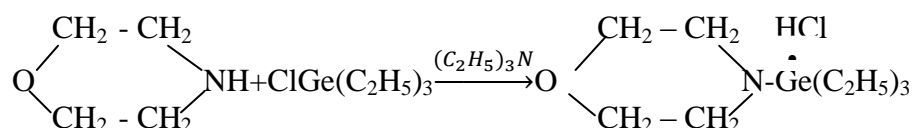
Tetrahidroftalimidin və morfolinin benzol mühitində ekvivalent miqdarda katalizator trietilaminin iştirakı ilə reaksiya germanium törəməli amin və piridin hidroxlorid duzu alınmaqla nəticələnir.

Məlum olmuşdur ki, trietilgermaniyxloridin morfolinlə kataliz olunan miqdarda trietilaminin həlledicinin olmaması şərti ilə müvafiq germanium törəməli aminlərin kompleks duzu əmələ gəlir:

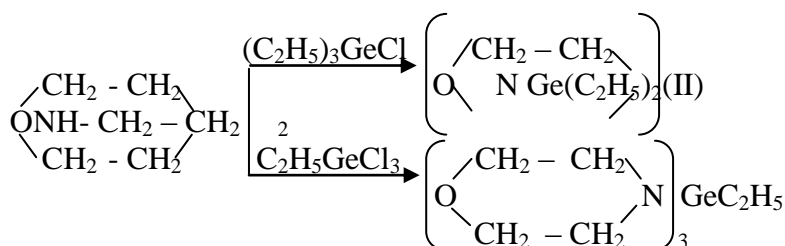
Morfolinin benzol mühitində deetilgermaniumxloridlə trietilaminin iştirakı ilə reaksiyası belə sxem ilə gedir:



Məlum olmuşdur ki, trietilgermaniyxloridin morfolinlə kataliz olunan miqdarda trietilaminin həlledicinin olmaması şərti ilə müvafiq germanium törəməli aminlərin kompleks duzu əmələ gəlir:



Morfolinin benzol mühitində deetilgermaniumxloridlə trietilaminin iştirakı ilə reaksiyası belə sxem ilə gedir:



IR spektrində  $545 - 592 \text{ cm}^{-1}$  Ge-C bir əlaqənin olduğunu göstərir,  $974 - 980 \text{ cm}^{-1}$  olduqda Ge-N zolaqlı əlaqəni göstərir.  $1240 - 1259 \text{ cm}^{-1}$  - zolaqları valent titrəmələri ilə C-C-C əlaqəni göstərir.

Həmçinin  $1660 \text{ cm}^{-1}$  olduqda zolaq müşahidə olunur, bu da C=N valent titrəməsinə aiddir.  $370 - 390 \text{ cm}^{-1}$  valent titrəməsinin tezliyi Ge-Cl əlaqəsinə xarakterikdir.

#### Tetrahydroftalimidtriethylgermaniumun (IV) alınması.

7,5 qr tetrahydroftalimid və 5,2 trietilamin qarışıqlarına 100 qr krioskopik benzol qarışdırmaqla, damcı – damcı 9,5 qr trietilgermaniumxlorid əlavə edilir. Burada temperatur  $30 - 35^\circ\text{C}$  - ə qədər qaldırılır. Qızdırmanı qurtardıqdan sonra qarışığı  $40 - 45^\circ\text{C}$  temperaturda 2 saat müddətində qarışdıraraq reaksiyanı aparmalı.

Efir ilə adi emal olunanndan sonra 11,7 qr məhsul alınır, ər.temp.  $69 - 71^\circ\text{C}$ .

Analoji metodla əlavə iki birləşmə (I, V) alınır, xüsusiyyətləri aşağıdakı cədvəldə verilib:

s\ş	Birləşmə	Ər.temp., $^\circ\text{C}$	Çıxım,%
1	Morfolintriethylgermaniy	130-141	78
2	Bis-morfolindietilgermaniy	118-120	74
3	Tris-morfolinethylgermaniy	30-82	68
4	Tetrahydroftalimidtriethylgermaniy	69-71	76

5	Or-metiltetrahydroftalimidtrietilgermaniy	56-58	72
---	---	-------	----

### **Bis-morfolinetilgermaniumun (II) alınması.**

13,5 qr morfolin və 5,2 trietilamin qarışıqlarına 100 qr krioskopik benzol qarışdırmaqla, damcı –damcı 10 qr dietilgermaniydixlorid əlavə edilir. Burada temperatur 40<sup>0</sup>C - ə qədər qaldırılır. Qızdırmanı qurtardıqdan sonra qarışığı 40-45<sup>0</sup>C temperaturda 3 saat müddətində qarışdıraraq reaksiyanı aparmalı.

Efir ilə adi emal olunandan sonra 10qr məhsulun çıxımı alınır, ər.temp. 118-120<sup>0</sup>C

### **Tris-morfolinetilgermaniy (III) alınması.**

13,5 qr morfolin və 5,2 trietilamin qarışıqlarına 100 qr krioskopik benzol qarışdırmaqla, damcı –damcı 13 qr trixloridgermaniy əlavə edilir. Burada temperatur 35<sup>0</sup>C - ə qədər qaldırılır. Qızdırmanı qurtardıqdan sonra qarışığı 40-45<sup>0</sup>C temperaturda 4 saat müddətində qarışdıraraq reaksiyanı aparmalı.

Emal olunandan sonra 7,5 qr məhsulun çıxımı alınır, ər.temp. 80-82<sup>0</sup>C.

### **NƏTİCƏ:**

Məlum olmuşdur ki, trietilgermaniyxloridin morfolinlə kataliz olunan miqdarda trietilaminin həlledicinin olmaması şərti ilə müvafiq germanium törəmli aminlərin kompleks duzu əmələ gəlir.

Benzol mühitində əsasən trietilaminin xlorlu duzu əmələ gəlir.

### **Ədəbiyyat:**

1. Cielen M., Specher N., Orqanometal chem. Rev., 1966, N 1., p.455
2. Rilkens F., Vander Kerk. G.J.M. J. Orqanogermanium chemistry, TNO, utrecht, 1964
3. Trialkilsilil və trialkilhidrid germanların üçqat rəbitəyə birləşməsi reaksiyasının mexanizmi. Gəncə Elm Mərkəzi Nəşriyyatı 1995, s. 57
4. И.Т. Тананаев, М. Шнирт. Химия германия. Изд. Химик, М., 1967.

## **STUDY OF REACTIONS OF ALKELGERMANIUM HALOGENS AND SOME DOUBLE AMINES.**

*Jafarov E.F, Hasanova R.B, Alverdiyeva F.A.*

**Ganja State University**

### **SUMMARY**

This article describes the reaction of some binary amines with alkelgermanium halogens devoted to research work.

The reaction in the presence of an equivalent amount of the catalyst triethylamine in the benzene medium of tetrahydroftalimidine and morpholine results in the production of the germanium-derived amine and the pyridine hydrochloride salt.

It was found that in the absence of triethylamine solvent in the amount catalyzed by triethylgermanium chloride with morpholine, a complex salt of the corresponding germanium-derived amines.

# Cr (II) METALININ OKSİ BENZOY TURŞUSU VƏ ÜZVİ LIQAND OLAN PİRAZİNLƏ ƏMƏLƏ GƏTİRDİYİ KOORDİNASİON BİRLƏŞMƏLƏRİNİN SİNTEZİ

*Rzayeva M.F., Təzəxanov E.Ə.*

**Açar sözlər:** koordinasiya birləşmələri, pirazin, molekulyar və kristal quruluş, oksibenzoic turşusu, İnfra Qırmızı Spekt, rentgenquruluş analiz.

**Keywords:** coordination combination, pyrazin, molekular and kristal structure, oksibenzoic acid İnfra red spekt, x-ray analizis.

## GİRİŞ

Oksibenzoic turşuları benzoic turşusunun törəmələri olub, benzoic həlqəsində -OH əvəzləyicisi vasitəsilə alınır və üç izomeri vardır: -orto- oksibenzoic turşusu və ya salisil turşusu, meta- oksibenzoic turşusu, para-oksibenzoic turşusu.

Para-oksibenzoic turşusu (4-OH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH) ən çox istifadə olunan oksid turşusu olub (M=138,13k.v; d=1.468q/sm<sup>3</sup>; ərimə temperaturu=215<sup>0</sup>C) suda pis (20,9<sup>0</sup>C-də 100q. suda 0,492q.) spirtə və asetonada yaxşı (100sm<sup>3</sup> asetonada, 23<sup>0</sup>C-də 22,7q.) həll olur. Elektrolitik dissosiasiya əmsalı 17<sup>0</sup>C-də 2,88·10<sup>-5</sup>; 25<sup>0</sup>C-də 2,86·10<sup>-5</sup>-ə bərabərdir. Para-oksibenzoic turşusu bütün ali bitkilərin meyvəsində və kök sistemində sintez olunur [5]. O, parakumar turşusunun metabolizmi zamanı əmələ gəlir. Bioloji fəal birləşmə olub, K vitamin aktivliyinə malik olan birləşmələrin [3], bitkilərdə metil-arbutinin sintezində katalitik təsir göstərir. Para-oksibenzoic turşusunun bioloji fəallığı geniş öyrənilmişdir: o,baş beyində sterinlərin əmələ gəlməsinin qarşısını alır [4], qaraciyərdə toplanaraq öd turşularının dövranında iştirak edir, həmçinin bitkilərin inkişafına və məhsuldarlığına müsbət təsir göstərir .

Pirazin addukt əmələ gətirən üzvi liqand kimi koordinasiya birləşmələrdə çıxış edir.

Tərkibində donor azot atomu olan üzvi həlledicilər metallarla donor – akseptor mexanizmi ilə güclü koordinativ rabitə yaradaraq, kompleks birləşmələrin quruluşuna daxil olur və addukt adlanan birləşmələr əmələ gətirirlər. Piridin qoşulmuş kompleks birləşmələr xeyli çoxdur və onların tədqiqatı uzun zamandan bəri aparılır.

Tərkibində iki donor azot atomu olan pirazin molekulu asanlıqla metallarla rabitə yaratmaq qabiliyyətinə malik olduğundan, son zamanlar onun adduktları sintez olunaraq, quruluşları rentgenoqrafik təhlil edilmişdir.

## Eksperimental hissə

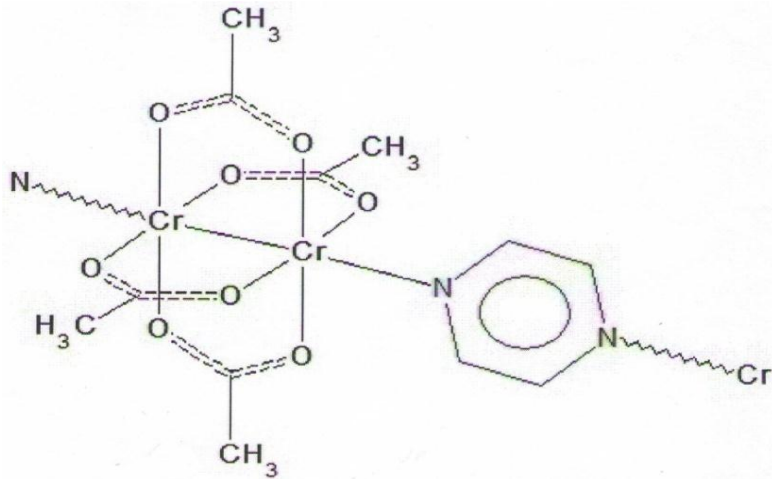
Tərəfimizdən Cr(II) benzoatın pirazin adduktunu – (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>Cr • C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> – sintez edilərək molekulyar və kristal quruluşu öyrənilmişdir [2]. Monoklinik kristalın parametrləri aşağıdakı kimidir: a=6,217(2); b=9,298(3); c=16,306(2)Å; α=95,96(2)<sup>0</sup>; M=716,178k.v; Z=2; V=1432,556Å<sup>3</sup>; Fəza qrupu P<sub>21/c</sub>; d=1,612q/sm<sup>3</sup>; R=0,0327

Cr(II) tereftal kompleksinin pirazin adduktunu sintez edərək kristal və molekulyar quruluşu öyrənilmişdir[8]. Monoklinik kristalın parametrləri aşağıdakı kimidir:

a=11,485(1); b=7,161(3); c=20,585(1)Å; β=96,19(1)<sup>0</sup>; M=420,771k.v.; d=1,655q/sm<sup>3</sup>; V=841,541Å<sup>3</sup>; Z=2; Fəza qrupu P<sub>1</sub>-; R=0,0385.

Catena –tetraakis (μ<sub>2</sub> –asetato O,O<sup>1</sup>) –(μ<sub>2</sub> –pyrazine N, N<sup>1</sup>) Chromium kompleks birləşməsinin sintez edərək onun molekulyar və kristal quruluşunu öyrənilmişdir. Monoklinik sinqoniyada kristallaşan adduktun kristalloqrafik parametrləri aşağıdakı kimidir:

a=7,979(2); b=14,350(4); c=7.376(2)Å; β=101,78(2)<sup>0</sup>; V=826,755Å<sup>3</sup>; M=413,378 k.v.; Z=2; d=1,688q/sm<sup>3</sup>; Fəza qrupu C<sub>2/m</sub>; R=0,065.



Şəkil 1. Catena-tetraakis(asetato)-(pirazine) Cr(III) kompleks birləşməsinin molekulyar quruluş sxemi.

Şəkil 1-dən görüldüyü kimi asetat turşusunun karboksil qrupu iki xrom atomunu bir-birinə tikərək mərkəzi simmetriyaya malik dimer əmələ gətirir. Pirazin molekulu isə iki donor azot atomlarının köməyiylə dimerləri polimer quruluşa çatdırır. Cr – Cr(2,96Å) əlaqəsini də nəzərə alsaq iki valentli xrom ionunun koordinasiya ədədi altı olur.

catena –(1,2,4,5 tetrakarboksilato –pirazin –tetraaqua –di xrom(II) kompleks adduktunu sintez edərək, monokristalını almış və onun molekulyar və kristal quruluşunu öyrənilmişdir [4]. Triklirik sinqoniyada kristallaşan yeni birləşmənin kristalloqrafik parametrləri aşağıdakı kimidir:  $a=7,223(1)$ ;  $b=8,098(1)$ ;  $c=9,343(1)\text{Å}$ ;  $\alpha=95,93(1)$ ;  $\beta=102,38(1)$ ;  $\gamma=116,17(1)^\circ$ ;  $d=2,024\text{q/sm}^3$ ;  $V=466,745\text{Å}^3$ ; Fəza qrupu P-1;  $R=0,0396$ .

para-nitroftal turşusunun Cr(II) kompleks birləşməsini alaraq su-pirazin məhlulunda həll etmiş və pirazin adduktunu sintez edərək rentgenoqrafik üsulla kristal quruluşu açılmışdır. Əsas liqand olan para-nitroftal turşusunun anionu karboksil qrupunun bir oksigeni ilə xrom ionuna birləşir və monodentat tipli rabitə yaradır. Pirazin molekulu donor azot atomları vasitəsilə iki Cr(II) ionunu və beləliklə də monomer molekulları bir –birinə birləşdirərək polimer zəncir yaradır.

Alınmış yeni komplekslər sistemli olaraq termiki analiz üsulu ilə tədqiq edilmişdir.



Şəkil 2. Bis-(benzoato) – mono (pirazino) Cr(II) adduktunun derivatoqramması.

Şəkil 2-də verilmiş termoqrammadan aydın olur ki,  $128^\circ\text{C}$  - də pirazin molekulu quruluşu tərk edərək yanır və güclü ekzoefektlə müşahidə olunur.

Pirazin molekulu quruluşu tərk etdikdən sonra davamlı dimer quruluş yaranır. 280<sup>0</sup>C -də dimer parçalanaraq ayrılan üzvi hissə yanır. Termolizin son məhsulu alınmış CrCO<sub>3</sub> –ün parçalanmasından (780<sup>0</sup>C) alınan metal oksididir.

Tereftal turşusunun xrom kompleksi alınaraq [3] onun pirazin adduktu sintez olunmuş və kristal quruluşu öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, mərkəzi atom kobalt para vəziyyətlərdə yerləşən karboksil qrupları ilə bidentat rabitə yaradır və aksial vəziyyətdə koordinasiya olunan pirazin molekulları “Z” oxu boyunca molekulları bir-birinə tikir. Odur ki, iki ölçülü polimer əmələ gəlir. Quruluşdan aydın olur ki, molekuladaxili böyük boşluqlar yaranır ki, belə metal kompleksləri üzvi sintezdə katalizator kimi tətbiq oluna bilər.

Xrom benzoatın yeni aminli həlledicilərlə addukt birləşməsini sintez edərək molekulyar və kristal quruluşu öyrənilmişdir. Həlledici kimi istifadə olunan 4-dimetilamin piridin molekulu donor azot atomu vasitəsilə monodentat rabitə yaradaraq polimer zənciri dağdır və monomer quruluş əmələ gətirir.

5-carboxy ,2-nitrobenzoatın Cr(II) kompleks birləşməsini alaraq pirazin- su qarışığında həll etmiş və yeni pirazin adduktunu sintez etmişlər. Alınan monokristalların rentgenquruluş analizi aparılmış və molekulyar quruluşu açılmışdır. Məlum olmuşdur ki, digər pirazin adduktları kimi pirazin molekulunun iki donor azot atomu “X” oxu boyunca mərkəzi atomla koordinasiya yaradaraq polimer zəncir əmələ gətirir.

#### Ədəbiyyat

1. Benerjee A., Mahata P., Natarajan S. - Catena (5-carboxylbenzene1, 3dicarboxylato) - (pyrazine) aqua – Cr(II). Eur. // J. Inorg.chem. 2008, p. 3501-3506
2. Накамато К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений – М.: Мир, 1994, 536 с.
3. Guo M., Guo C. - Poly triaqua 4-nitroptalato-mono pirazino Cr(II). // Acta Crystalloqr., 2007. C. 63, p. 595-597
4. Navaz Tahir, Dinçer Ülkü and Elman M.Movsumov. - Crystal strycture of p-NO<sub>2</sub>-o-HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOCr.// ActaCryst., 1996, C52, p.593-595
5. Dhaneshwar N.N., Qavale S.S., Pant L.M. - The crystal and molecular struc-ture of the m-nitrobenzoic acid. // Acta crystalloqr. 1974. B30. №3, p. 583-587

#### SYNTHESIS OF COORDINATION COMPOUNDS OF Cr (II) METAL WITH OXY BENZOIC ACID AND ORGANIC LIGAND

*Rzayeva M.F. Associate Professor, Tazakhanov E.A.*

#### S u m m a r y

Sinthezed and investicated bay infrared spectroscopi, X-ray analyzes new complex s aminozoato of metal Cr.The process of thermolysis of the new Cr (II) coordination compounds obtained was studied.The complex combination of Cr (II) with the new pyrazine gave good results.

## ÇOXFUNKSİYALI ALKİLFENOLYAT AŞQARLARI

*Qədirov Ə.Ə., Nağıyeva E.Ə., Kazımzadə Ə.K., Cavadova H.Ə.,  
Məmmədyarova X.N., Məmmədova R.Ə.*

*AMEA akademik Ə.M. Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı ş  
e-mail: [aki05@mail.ru](mailto:aki05@mail.ru)*

**Açar sözlər:** bisalkilfenol, formaldehid, monoetanolamin, aşqar, xassələr, yağ

**Ключевые слова:** бисалкилфенол, моноэтаноламин, формальдегид, присадка, свойства, масло

Motor istehsalı inkişaf etdikcə detalların korroziyasının qarşısının alınması əsasən temperatur intervalında mühərriklərin normal işə düşməsi və işləməsinə təmin etmək və s. problemlər yaranır. Bu problemlər motor yağlarının xassələrinə - korroziyaya, oksidləşməyə qarşı, termiki stabilliyə, yuyuculuq xassələrinə yeni tələblər qoyur.

Müasir və perspektivli motor yağlarına qoyulan tələbləri yeni növ keyfiyyətli, müxtəlif funksional xassəli aşqarların hazırlanması ilə təmin etmək mümkündür.

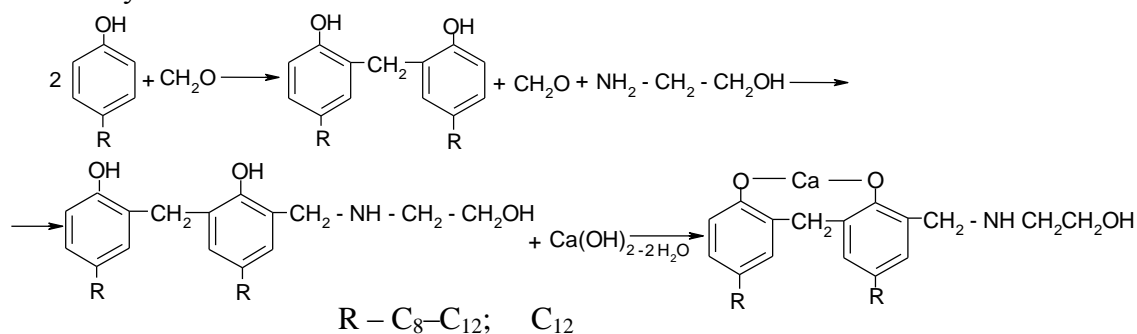
Dünyada alkilfenolyat tipli aşqarlara çox üstünlük verilir, çünki onlar motor yağlarının əsas komponentlərindən biridir [1, 2].

Alkilfenolyat aşqarlarının tərkibinə müxtəlif heteroatomlar və funksional qruplar əlavə etməklə onların xassələrinin yüksəlməsinə nail olmaq mümkündür [3, 4].

Təqdim edilən işdə bisalkilfenolların formaldehid və monoetanolaminin kondensləşmə məhsullarının kalsium duzlarıdır.

Aşqar iki müxtəlif radikalı alkilfenollardan alınmışdır.

Reaksiyanın sxemi:



Alınmış aşqar özülü mayedir, qələvi ədədi 100-115mqKOH/q, sulfat külü 9-10.4%-dir.

Aşqarların fiziki-kimyəvi və funksional xassələri M-8 yağında standart üsullarla öyrənilmişdir.

Aşqarların korroziyaya, oksidləşməyə qarşı davamlığı uyğun olaraq ГОСТ 20502 və ГОСТ 11063-77, yuyuculuq xassələri isə ГОСТ 5726-2013 üzrə təyin edilmişdir.

Aşqarların fiziki-kimyəvi xassələri cədvəldə verilmişdir.

Tədqiqatlar göstərmişdir ki,  $C_8 - C_{12}$  alkil radikalı ilə alınan aşqar 1  $C_{12}$  radikalı ilə alınan aşqar 2-dən korroziya və oksidləşməyə qarşı xassələrinə görə bir qədər geri qalır. Bu aşqar 1-in alınmasında istifadə olunan alkilfenolun tərkibində yağda pis həll olan aşağı molekullu maddələrin olması ilə izah olunur.

Cədvəl

### Aşqarların fiziki-kimyəvi və funksional xassələri

Aşqarlar	Aşqarların fiziki-kimyəvi xassələri			M-8 yağı+5% aşqarla		
	Qələvi ədədi, mqKOH/q	Kinematik özlülük, 100 <sup>0</sup> C-də, mm <sup>2</sup> /s	Sulfat külü, %	Korroziyalıq (qurğuşun lövhəciklərdə), q/m <sup>2</sup>	Çöküntü əmələmənin induksiya dövrü üzrə stabillik (ИПО üzrə 30saat), çöküntü,	Yuyuculuq xassəsi (ИЗВ üzrə), ball



					%	
1	105	93.5	9.2	4.0	0.8	0.5
2	115	88.4	10.4	2.5	0.5	0.5
*ЦИАТИМ-339	42	–	10.3	21.4	3.4	0.5
*ИХП-101	68.4	56.8	12.0	15.0	3.2	0.5

- \*10% aşqarla

Aşqar 1 alkilfenol R–C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>; aşqar 2 dodesilfenol R–C<sub>12</sub> əsasında alınmışdır.

Aşqarlar analoqu olan əmtəə ЦИАТИМ-339 və ИХП-101 aşqarlarından funksional xassələrinə görə üstündür.

Beləliklə, aşqarlar çoxfunksiyalı olaraq korroziyaya, oksidləşməyə qarşı və yuyuculuq xassələrinə malikdir.

### ƏDƏBİYYAT

[1]. Кириченко Г.Н., Глазунова В.И., Десяткин А.А. и др. Синтез новых полифункциональных присадок к смазочным маслам // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. №1. С. 94-98.

[2]. Моисеева Л.С. Присадки многофункционального назначения алкилфеноляты: совершенствование способов получения // Технология машиностроения. 2012. №10. С. 37-47

[3]. Kazımsadə Ə.K., Nağıyeva E.Ə., Qədirov Ə.Ə. və s. Çoxfunksiyalı alkilfenolyat aşqarı modifikasiyası // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı 2016. №5. S. 44-46

[4]. Кязим-заде А.К., Нагиева Э.А., Гадиров А.А. и др. Азотсодержащая присадка к моторным маслам // Нефтепереработка и нефтехимия. 2020. №8. С. 22-23

### ÇOXFUNKSIYALI ALKILFENOLYAT AŞQARLARI

*Qədirov Ə.Ə., Nağıyeva E.Ə., Kazımsadə Ə.K., Cavadova H.Ə.,  
Məmmədyarova X.N., Məmmədova R.Ə.*

*AMEA akademik Ə.M. Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı ş  
e-mail: [aki05@mail.ru](mailto:aki05@mail.ru)*

### XÜLASƏ

Maşın istehsalı inkişaf etdikcə motor yağlarına tələbatlar artır. motor yağlarının xassələrinin yüksəldilmədsinin əsas yollarında biri effektiv aşqarların istifadəsidir.

İşdə yeni alkilfenolyat aşqarlarının sintezi və tədqiqi verilmişdir.

Bu bisalkiolfenol, formaldehid və monoetanolaminin kondensləşmə məhsulunun kalsium duzlarıdır. Duzlar alkilfenol (R–C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>) və dodesilfenol (C<sub>12</sub>) əsaslarından alınmışdır.

Göstərilmişdir ki, alkilfenol (R–C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>) əsasında alınan aşqarın funksional xassələri o biri alkilfenol əsasında alınan aşqarlardan bir qədər geri qalır. Ancaq aşqarların hamısı funksional xassələrinə görə analoqu olan əmtəə aşqarları ЦИАТИМ-339 və ИХП-101-dən üstündür.

### МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ АЛКИЛФЕНОЛЯТНАЯ ПРИСАДКА

*Гадиров А.А., Нагиева Э.А., А.К., Джавадова А.А.,*

**Мамедьярова Х.Н., Мамедова Р.А.**

*Институт Химии Присадок им. акад. А.М. Кулиева НАН Азербайджана, г. Баку*

*E-mail: [aki05@mail.ru](mailto:aki05@mail.ru)*

### РЕФЕРАТ

С развитием моторостроения к моторным маслам требования возрастают. Применение эффективных присадок является одним из методов повышения качества моторных масел.

В работе представлены синтез и исследование новых алкилфенольных присадок.

Это кальциевые соли продуктов конденсации бисалкилфенола, формальдегида и моноэтаноламина.

Соли получали на основе алкилфенола (R–C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>) и додецилфенола (C<sub>12</sub>).

Показано, что присадка, полученная на основе алкилфенола (R–C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>), уступает по функциональным свойствам присадке на основе додецилфенола.

Но эти присадки по функциональным свойствам превосходили свой аналог – товарные присадки ЦИАТИМ-339 и ИХП-101.

### MULTIFUNCTIONAL ALKYLPHENOLATE ADDITIVES

**Gadirov A.A., Nagiyeva E.A., A.K., Djavadova A.A.,  
Mammadyarova Kh.N., Mammadova R.A.**

*Institute of Chemistry of Additives after acad. A.M. Guliyev of Azerbaijan NAS, Baku*

*E-mail: [aki05@mail.ru](mailto:aki05@mail.ru)*

### REZUME

Demand for motor oils is growing with the development of machine production.

The use of effective additives is one of the main ways to improve the properties of motor oils.

The study shows the synthesis and study of new alkylphenolate additives. These are calcium salts of the condensation product of bisalkylphenol, formaldehyde and monoethanolamine. The salts are obtained from alkylphenol (R–C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>) and dodesylphenol (C<sub>12</sub>) bases.

It was indicated that the functional properties of alkylphenol-based additives (R–C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>) lag behind other alkylphenol-based additives. However, all additives are superior to the commercial additives ЦИАТИМ-339 and ИХП-101, which is an analogue in terms of functional properties.

### МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ К МОТОРНЫМ МАСЛАМ

**Велиева С.М., Садирзаде И.А.**

*Институт Химии Присадок им. акад. А.М.Кулиева НАН Азербайджана, г. Баку*

**Açar sözlər:** alkilfenollar, sulfonat aşqarları, çoxfunksiyalı xassələr, sulfometilləşmə, özlülük-temperatur xassələri

**Key words:** alkyl phenols, sulfonate additives, multifunctional properties, sulfomethylation, viscosity-temperature properties

**Ключевые слова:** алкилфенолы, сульфонатные присадки, многофункциональные свойства, сульфометилирование, вязкостно-температурные свойства

Получены и исследованы новые многофункциональные сульфонатные присадки с улучшенными экологическими показателями на основе смеси технического

полиизобутил – и алкил (C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>)фенола. Разработанные основной и среднещелочной сульфонаты кальция значительно улучшают моющие, диспергирующие, противокоррозионные свойства, стабильность против окисления смазочных масел и по этим показателям превосходят зарубежный аналог – присадку Хайтек 6060M. В отличие от известной присадки синтезированные сульфонаты обладают также вязкостно-температурными свойствами.

### Xülasə

## MOTOR YAĞLARINA ÇOXFUNKSIYALI AŞQARLAR

*Vəliyeva S.M., Sədizadə İ.Ə.*

Texniki poliizobutilfenolun alkil(C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>)fenolla qarışığından istifadə etməklə ekoloji təhlükəsiz yeni çoxfunksiyalı sulfonat aşqarları sintez edilərək tədqiq olunmuşdur. Yaradılmış əsası və orta qələvili kalsium sulfonatları sürtkü yağlarının yuyucu, dispersedici, korroziyaya və oksidləşməyə qarşı xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə yüksəldir və təsir effektivinə görə xarici analoq olan Xaytek 6060M aşqarından üstüdürlər. Məlum aşqardan fərqli olaraq alınmış sulfonatlar həmçinin özlülük–temperatur xassələrinə malikdirlər.

### Summary

## MULTIFUNCTIONAL ADDITIVES FOR MOTOR OIL

*Veliyeva S.M., Sadirzadeh I.A.*

New multifunctional sulfonate type additives with improved environmental performance based on a mixture of technical polyisobutyl - and alkyl (C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>) phenol have been obtained and investigated. The developed basic and medium alkaline calcium sulfonates significantly improve the detergent, dispersant, anticorrosive properties, stability against oxidation of lubricating oils and, in terms of these indicators, surpass the foreign analogue, the HiTech 6060M additive. In contrast to the known additive, the synthesized sulfonates also have viscosity-temperature properties.

В современной высококачественных моторных маслах неотъемлемой составной частью являются металлсодержащие моюще-диспергирующие присадки с различной щелочностью, которые характеризуются широким спектром и высоким уровнем эксплуатационных свойств [1]. К одним из наиболее распространенных в мировой практике присадок указанного типа являются нефтяные и синтетические алкиларилсульфонаты. Основными функциональными свойствами присадок этого типа является их моюще-диспергирующая эффективность и способность нейтрализовать продукты окисления масла, образующиеся в процессе работы двигателя [2,3].

Актуальной проблемой является разработка нового поколения экологически безопасных эффективных моюще-диспергирующих присадок сульфонатного типа многофункционального действия.

Для расширения ассортимента указанных присадок нами осуществлен их синтез с использованием технического полиизобутилфенола и алкил(C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>)фенола. Полиизобутилфенол производится алкилированием фенола полиизобутиленом молекулярной массы ~ 2000 в присутствии катализатораBF<sub>3</sub>. Алкил(C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>)фенол получен алкилированием фенола олигомерами этилена фракции C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>в присутствии цеолитсодержащего катализатора.Сульфометилирование исходных продуктов проведено гидроксиметансульфонатом аммония, который исключает образование кислого гудрона. Реакцию сульфометилирования осуществляли при мольном соотношении алкилфенол: гидроксиметансульфонат аммония, равным 1:1, температуре в пределах 70-80<sup>0</sup>С в течение 10 ч в растворе октана.

Образующиеся гидроксиалкилбензилсульфонаты аммония смешивали в соотношении 1:1 и подвергали обменной реакции с гидроксидом кальция с получением основной соли. Карбонатацией последней диоксидом углерода в присутствии избытка гидроксида кальция, промотора уксусной кислоты синтезирована среднещелочная присадка типа С-150.

Таблица 2.

Характеристики сульфонатных присадок

Показатели	Сульфонатные присадки с различной щелочностью		
	ОСК <sub>сф</sub>	СС-150 <sub>сф</sub>	Хайтек 6060М
Щелочное число, мг КОН/г	53	149	142
Массовая доля сульфоната кальция, %	48,2	31,2	30,1
Зольность сульфатная, %	12,1	23,3	23,1
Массовая доля механических примесей, %	0,04	0,03	0,05
Моющие свойства на установке ПЗВ, баллы *	0,5	0	0,5
Диспергирующая способность при 250 °С, % *	66	70	60
Коррозия на свинце, г/м <sup>2</sup> *	42	20	85
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования: осадок, % *	0,8	0,4	0,9
Коллоидная стабильность, %	-	86	76

\* Масло М-11 с 3% присадки

Разработанные основной (ОСК<sub>сф</sub>) и среднещелочной (СС-150<sub>сф</sub>) сульфонаты кальция представляют собой вязкие жидкости темно-коричневого цвета, характеристики которых представлены в табл.1. Там же для сравнения показаны аналогичные показатели зарубежного аналога – среднещелочной присадки Хайтек 6060М, испытанной в аналогичных условиях. Как следует из приведенных данных, синтезированные новые multifunctional присадки сульфонатного типа обладают хорошими физико-химическими и функциональными свойствами. Эти присадки при введении в масло М-11 в концентрации 3% значительно улучшают его моющие, диспергирующие, противокоррозионные свойства и стабильность против окисления и по эффективности превосходят присадку Хайтек 6060М. Так, диспергирующие свойства при 250 °С присадок ОСК<sub>сф</sub> и СС-150<sub>сф</sub> составляют 66 и 70%, в то время как для присадки Хайтек 6060М этот показатель равен 60%. Стабильность коллоидной дисперсии к действию воды у присадки СС-150<sub>сф</sub> также выше, чем у зарубежного аналога (86 и 76% соответственно). В отличие от производимых сульфонатных присадок разработанные сульфонаты также обладают вязкостно-температурными свойствами. Так, при введении в масло М-8 присадок ОСК<sub>сф</sub> и СС-150<sub>сф</sub> индекс вязкости масла повышается с 75 до 83 и 85 единиц.

Следует отметить, что процесс получения предложенных сульфонатов малоотходный, так как исключает образование кислого гудрона, в то время как при производстве сульфонатных присадок выход кислого гудрона значителен.

Таким образом на основе смеси алкилфенолов различной молекулярной массы синтезированы эффективные многофункциональные сульфонатные присадки с улучшенными экологическими показателями, которые могут быть использованы при создании пакетов присадок для современных моторных масел.

### Литература

1. Фиалко В.М. Импортозамещение в области присадок к маслам // Мир нефтепродуктов, 2013, №2, С. 40-43
2. Садыхов К.И. Нефтяные и синтетические сульфонатные присадки к моторным маслам. Баку: ЭЛМ, 2006.-180 с.
3. Велиева С.М., Кулалиев И.Д., Садирзаде И.А., Зейналова Н.Н. Многофункциональные композиционные присадки к смазочным маслам // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2019, № 3, С. 50-52

### Müəlliflər haqqında məlumat

Soyadı, adı, atasının adı	Elmi dərəcəsi, elmi rütbəsi	İş yeri, vəzifəsi, e-mail ünvanı
Vəliyeva Səadət Mövsüm qızı	texnika üzrə fəlsəfə doktoru, dosent, aparıcı elmi işçi	Bakı, Böyükşor şossesi, 2062 məh. AMEA Aşqarlar Kimyası İnstitutu Tel: 440-50-59(ev) 514-96-12 (iş) 0516104794(mob)
Sədirzadə İnarə Əliheydər qızı	mühəndis	Bakı, Böyükşor şossesi, 2062 məh. AMEA Aşqarlar Kimyası İnstitutu Tel: 421-00-21 (ev) 514-96-12 (iş) 0503075457(mob) sadirzadainara@mail.ru

## MÜASİR KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ FASILƏSİZ İŞLƏYƏN TEXNOLOJİ QURĞULARIN TƏTBİQİNİN VACİBLİYİ

**Məmmədova.K.M., Musayeva.M.Ə., Cəfərova.T.C.**

*AMEA-nın akademik Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı ş.*

*E-mail: [aki05@mail.ru](mailto:aki05@mail.ru); [lab13m@mail.ru](mailto:lab13m@mail.ru)*

**Açar sözlər:** heterogen katalizatorlar, alkilfenol, fasiləsiz texnoloji proseslər, fenol.

**Key words:** heterogeneous catalysts, alkylphenols, continuous technological processes.

**Ключевые слова:** гетерогенный катализатор, алкилфенолы, непрерывные технологические процессы, катализатор, фенол.

Son dövrlərdə ekoloji problemlər olduqca artmışdır. Bu problemlərin artmasının ilk əsas səbəbi müxtəlif istehsal sahələrinin sürətlə inkişaf etməsidir. Digər səbəb isə müxtəlif texnoloji proseslər sayəsində havanın, suyun bir sözlə təbiətin çirklənməsidir. Bunun üçün nüvə silahları sınağını dayandırmaq, atmosfer havasının qorunması haqqında bütün ölkələrin qəbul etdikləri qanunlara əməl etmək, havanı çirkləndirən və zəhərləyən istehsal prosesləri texnologiyalarını təkmilləşdirmək, sanitariya-epidemioloji xidmətdən geniş istifadə etmək, tullantısı az olan prosesləri yaratmaq lazımdır.

Təbii mühiti qorumaq üçün, qaz, maye və bərk tullantılarının az olması, ya da heç olmaması ilə müşayiət olunan xammaldan istifadəsini təmin edən texnologiyalar yaradılmalıdır. Belə texnologiyalar əksər hallarda fasiləsiz işləyən texnologiyalar olur.

Üzvi birləşmələri sənayedə əsasən neft və qaz emalından alınan karbohidrogenlərdən sintez edirlər. Həmin karbohidrogenləri neft və qazdan ayırmaq üçün müxtəlif qeyri-üzvi maddələrdən – nitrat turşusu, ammoniyak, xlor və başqalarından istifadə edilir. Beləliklə, üzvi birləşmələrin istehsalı zamanı ətraf mühit həm onların, həm də qeyri-üzvi maddələrin tətbiqi ilə əlaqədar texnogen təsirə məruz qalır.

Bunu nəzərə alıb belə texnoloji proseslər yaradılmalıdır ki, həm məqsədli məhsulun kəmiyyət və keyfiyyətinə qoyulan tələbat təmin olunsun, həm də xammaldan kompleks istifadə mexanizmi, tozlu qaz tullantılarının, çirkli suların yüksək effektivliklə təmizlənməsi üçün müasir üsulların tətbiqi və onlara nəzarət sistemi mövcud olsun. Odur ki, təbii resurslara və enerjiyə qənaət edən, yeni ekoloji təhlükəsiz texnologiyaların yaradılması və tətbiqi vacib məsələdir [1].

Motor yağlarının fiziki-kimyəvi və eləcə də istismar xassələrinin yaxşılaşdırılması üçün alkilfenolyat aşqarlarından da geniş istifadə edilir. AKİ-114, ИХП-101, БФКу, АКІ-130, ВНИИ-НП-714, ВНИИ-НП-360 və başqa alkilfenolyat aşqarlarını almaq üçün xammal olaraq alkilfenollardan istifadə edilir.

Alkilfenolları istehsalat şəraitində almaq üçün müxtəlif olefinlərdən (polimerdistillat,  $\alpha$ -olefinlər və s.) istifadə edilir. Əvvəllər bu prosesi aparmaq üçün müxtəlif turşu katalizatorlardan (benzosulfoturşu, sulfat turşusu, toluolsulfoturşu) istifadə olunurdu. Təcrübə göstərir ki, fenolun alkiləşməsi müxtəlif olefinlərlə turşu katalizatorların iştirakı ilə aparıldıqda proses fasiləli olur və aşağıdakı nöqsanlar meydana çıxır: qurğu fasilə ilə işlədiyinə görə onun məhsuldarlığı aşağı olur, xammal itkisinə yol verilir, qurğunun istismarı zamanı əl əməyinə ehtiyac artır və çox zəhmət tələb olunur, qurğuda alınan alkilatı yuyan zaman alkilatda olan turşu katalizatorları və reaksiyaya girməyən fenol yuyularaq çaylara və dənizlərə axıdılır, flora və faunanı məhv edir.

Hal-hazırda isə bu proseslərin fasiləsiz işləyən texnoloji qurğularda aparılması əsas məsələlərdəndir. Bunun üçün ilk əvvəl prosesdə istifadə olunan katalizatorun heterogen tipli olması vacibdir. Daha sonra prosesdə alınan qalıq məhsulun işlənərək yenidən prosesə qaytarılması lazımdır.

Son zamanlar institut kollektivi tərəfindən fenolun heterogen katalizatorların iştirakı ilə olefin karbohidrogenləri ilə fasiləsiz alkiləşmə prosesi işlənmişdir. Fenolun olefinlərlə alkiləşmə prosesi zamanı alınan alkilfenolların tərkibində reaksiyaya daxil olmayan olefinlərdən xammal kimi istifadə edilməsinin texnologiyası işlənmişdir. Tətbiq olunan texnologiya qurğunun məhsuldarlığının artmasına və alınan məhsulun keyfiyyətinin yaxşılaşmasına səbəb olmuşdur[2].

### **Ədəbiyyat**

[1] Əliyev A.H. Kimya – Ekologiya, Bakı-1996.

[2] Д.Г. Гасанов, М.М. Мовсумзаде, Д.Ш. Гамидова, К.М. Мамедова, Н.Д. Гусейнова, «Алкилирование фенола тримерпропиленом в присутствии катализатора АЦНЦ-3», Журнал «Нефтепереработка и нефтехимия» 2016, №4

**X Ü L A S Ə**  
**MÜASİR KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ**  
**FASILƏSİZ İŞLƏYƏN TEXNOLOJİ QURĞULARIN TƏTBİQİNİN**  
**VACİBLİYİ**

**Məmmədova.K.M., Musayeva.M.Ə., Cəfərova.T.C.**

*AMEA-nın akademik Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı ş.*  
*E-mail: [aki05@mail.ru](mailto:aki05@mail.ru); [lab13m@mail.ru](mailto:lab13m@mail.ru)*

Tezis heterogen tipli katalizatorların iştirakı ilə fasiləsiz işləyən qurğuların hazırlanmasının vacibliyinə həsr olunmuşdur. Həmin qurğularda istifadə olunan heterogen tipli katalizatorların müsbət cəhətləri göstərilmiş və homogen tipli katalizatorlarla müqayisəsi verilmişdir.

Bu qurğularda alkilləşmə prosesi fasiləsiz aparıldığı üçün ekoloji və iqtisadi cəhətdən sərfəlidir.

**РЕЗЮМЕ**

**ВАЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ БЕСПРЕРЫВНО РАБОТАЮЩИХ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСТАНОВОК**

**Маммадова.К.М., Мусаева.М.А., Джафарова.Т.Д.**

*Институт химии присадок им.акад.А.М.Кулиева НАН Азербайджана, г.Баку*  
*E-mail: [aki05@mail.ru](mailto:aki05@mail.ru); [lab13m@mail.ru](mailto:lab13m@mail.ru)*

Тезис посвящен важности изготовления непрерывноработающих установок на гетерогенных катализаторах. Показаны положительные качества гетерогенных катализаторов по сравнению с гомогенными. Бесперывно проведения процесса алкилирования на этих установках выгодно экологически и экономически.

**RESUME**

**THE IMPORTANCE OF USING CONTINUOUSLY OPERATING  
TECHNOLOGICAL UNITS**

**Mammadova K.M., Musaeva M.E., Djafarova T.D.**

*Institute of Chemistry of Additives after acad.A.Guliyev of ANAS, Baku*  
*E-mail: [aki05@mail.ru](mailto:aki05@mail.ru); [lab13m@mail.ru](mailto:lab13m@mail.ru)*

The article is devoted to the importance of the development of continuous devices with the help of heterogeneous catalysts. The positive qualities of heterogeneous catalysts in comparison with homogeneous ones are shown. Continuous alkylation in these plants is environmentally and economically beneficial.

Surname	Məmmədova
Name	Kəmalə
Degree	
City, Country, Post Code	Bakı, Azərbaycan Respublikası, AZ1029
Affiliation	AMEA akad.Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu

E-mail	aki05@mail.ru
Phone number	0125149654, 0502878687
Title of the speech	<b>Fasiləsiz işləyən texnoloji qurğuların tətbiqinin vacibliyi</b>
Please choose the type of attendance(oral or poster)	
Conference topic	<b>MÜASİR KİMYANIN AKTUAL PROBLEMLƏRİ</b>

### **Bentonitin adsorbent kimi Naftalan neftinin qətransızlaşdırılmasında istifadə olunması**

*Əsgərova G.M , Məmmədova N.H , Həsənova İ.İ*

*AMEA Gəncə Bölməsi*

**Açar sözlər:** Naftalan nefti, tullantılar, qətransızlaşdırma, adsorbent, bentonit

**Ключевые слова:** Нафталанская нефть, отходы, обессмоливание , адсорбент, БЕНТОНИТ

**Keywords:** Naphtalane oil, waste, defrosting , adsorbent, bentonite

Naftalan nefti dünyada analoqu olmayan Respublikamızın sərvətlərindən biridir. Azərbaycan Respublikasında Naftalan nefti ilə müalicə aparan tibb ocaqları və sağlamlıq mərkəzləri çoxdur. Lakin bu tibb ocaqlarının çoxunda tərkibində qətran və aromatik birləşmələr olan Naftalan neftindən istifadə olunur.

Kurort və sanatoriyalarda Naftalan nefti müalicə məqsədilə istifadə edildikdə, proseduradan sonra çoxlu miqdarda tullantılar alınır. Həmin tullantılar ya anbarlara toplanılır, ya da tullantı kimi çirkab sularına axıdılır. Ekoloji baxımından ətraf mühitin qorunması məqsədilə həmin tullantıların tərkibindən naften fraksiyasının çıxarılması və yenidən tibbdə istifadəsi istiqamətində aparılan elmi-tədqiqat işləri kimyaçı alimlərin daima diqqət mərkəzində olmuşdur.

Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, tullantı kimi atılan Naftalan neftinin tərkibində 12-20%-ə qədər bioloji aktiv birləşmələr qalır. Tullantılardan həmin bioloji aktiv birləşmələrin çıxarılması üçün yerli xammallar əsasında hazırlanan aktivləşdirilmiş adsorbentlərdən istifadə olunur. Həmin xammallardan aktivləşdirilmiş adsorbent hazırlamaq üçün müxtəlif emal üsullarından istifadə olunur. Bu üsullardan biri adsorbentlərin termiki aktivləşdirilməsidir. Termiki aktivləşdirmə zamanı adsorbentdə baş verən fiziki və kimyəvi proseslər nəticəsində onun adsorbsiya xassələri və xüsusi səthi dəyişir.

Bu məqsədlə tədqiqat obyektini kimi yerli xammal Qazax rayonunun Alpout bentoniti götürülmüşdür.

Bentonit gillərinin olduğu Alpout yatağı ( ümumi ehtiyatı 100mln tondan çoxdur) Bu yataq iki perspektivli məntəqədən ibarətdir. Yatağın “mərkəzi” və “cənub” məntəqələri faydalı qazıntının emalı üçün əlverişli şəraitə malikdir .

İş prosesində təbii Bentonit xammalı xırdaalayıcıda üyüdüldür, 1,0mm-lik ələkdən keçirilir , nəmləndirilərək dənəvərləşdirilir və qurudulur. Qurudulmuş Bentonit xammalı müxtəlif temperaturlarda ( 200,400,600 və 800<sup>0</sup> C ) termiki aktivləşdirilir. Müxtəlif temperaturlarda aktivləşdirilmiş Bentonit nümunələrinin hər biri ayrı-ayrılıqda Ø 50 mm-lik şüşə kolonlara dolduralaraq 4 ədəd adsorbsiya kolonları hazırlanır.



Təkrar istifadə olunmuş Naftalan nefti isə deemulsasiya prosindən sonra dörd bərabər hissəyə bölünür və konserogen birləşmələrdən təmizləmək məqsədilə müxtəlif temperaturalarda termiki aktivləşdirilmiş Bentonitlə doldurulmuş adsorbsiya kolonlarından keçirilir . Elyuentlərin hər biri ayrı-ayrılıqda distillə edilərək həlledicidən azad olunur. Sonra distillə kolbasındakı qalığa əsasən çıxım hesablanır.

Təcrübi nəticələr aşağıdakı cədvəldə öz əksini tapmışdır:

Cədvəl 1

Bentonitin müxtəlif temperaturalarda termiki aktivləşdirməsi zamanı adsorbsiya qabiliyyətinin və xüsusi səthinin dəyişməsi.

№	Temperatur, °C	Naften fraksiyasının miqdarı, ml	Naften fraksiyasının miqdarı, %	Termiki aktivləşdirilmiş. Adsorbent xüsusi səthi, m <sup>2</sup> /q
1	200	18,0	90,0	24,5
2	400	10,5	52,5	20,1
3	600	3,7	18,5	12,6
4	800	1,2	6,0	7,2

Müxtəlif temperaturalarda termiki aktivləşdirilmiş bentonitin adsorbsiya qabiliyyətinin və xüsusi səthinin dəyişməsinin səbəblərini araşdırmağa çalışdıq.

Təcrübi və elmi araşdırmalar nəticəsində müəyyən olundu ki, bentonitin termiki aktivləşdirilməsi zamanı 100<sup>0</sup>C və 200<sup>0</sup>C intervalında adsorbsiya xassələri yaxşılaşır və xüsusi səthi artır. Bu dəyişiklik daxildəki fiziki nəmişliyin məsələlərdən kənarlaşması ilə izah olunur . Temperaturun 600<sup>0</sup>C –yə qədər yüksəldilməsi isə onun kristal qəfəsində kimyəvi suyun kənarlaşdırılmasına , bununla əlaqədar materialın səthində hidratlaşma dərəcəsinin aşağı düşməsinə və adsorbsiya xassəsinin azalmasına səbəb olur. Temperaturun 800<sup>0</sup>C- yə qədər yüksəldilməsi zamanı isə xüsusi səth azalır. Bu da süxurun tərkibindəki oksidlərin kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olaraq, başqa növ kristal quruluşlu səthlərin əmələ gəlməsinə və nəticədə adsorbsiya xassələrinin dəyişməsinə gətirib çıxarır.

Elmi tədqiqat işləri nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, məlhəm əsası almaq üçün qeyri-üzvi maddələrin sulu gəlləri, bentonit gili , alüminium hidroksid, silikogel və.s təqdim olunur. Onlardan məlhəm əsası kimi praktiki əhəmiyyət kəsb edənə başlıca olaraq bentonit gilləridir. Çünki bentonit gilləri – yüksək dispersliyə ( hissəciyin ölçüləri 1-5 mk ) , kimyəvi qeyri-aktiv və suya həris olan xüsusi növ gillərdir. Bentonitdən məlhəm əsası kimi istifadə etdikdə, o tez quruduğuna görə, onun tərkibinə qurumanı gecikdirmək üçün sudan başqa qliserin də əlavə olunur.

Müəyyən olunmuşdur ki, Naftalan nefti tullantısından alınan naften fraksiyası dərinin müxtəlif xəstəliklərində ( ekzema , neyrodermit, dermatoz, qızılyel ), sümük-oynaq və əzələ xəstəliklərində (artrorit artrit , miozit , mialkiya və.s ) , sinir xəstəliklərində ( nevrit, radikulit, plekit və.s ), cərrahi xəstəliklərdə (yanıqlarda, yara-xoralarda və.s), ginekoloji xəstəliklərdə geniş istifadə olunur.

Naftalan neftindən aldığımız sarı rəngli , qatı , müalicəvi naften yağı daxilə qəbul etdikdə mədə-bağırsağın fəaliyyətini gücləndirir, maddələr mübadiləsini tam nizamlayır , böyrək, qaraciyər, ürəyin qan-damar sisteminin , mərkəzi sinir sisteminin fəaliyyətinə müsbət təsir edir.

#### **Ədəbiyyat**

1. F.Y.Əliyev, G.M.Əsgərova, R.M.Tağıyev, R.A.Məmmədova “Naftalan nefti tullantılarından bioloji-aktiv komponentlərinin ayrılması” , “Xəbərlər məcmuəsi”
2. А.Н.Муратов, А.В.Анисимов, Химический состав лечебной нафталанской нефти, Вестник Московского Университета, Сер.2. Химия. 2006. Т.47. №3
3. G.M.Əsgərova ,N.H.Məmmədova, İ.İ.Həsənova “Naftalan neftindən ayrılan naften yağ fraksiyasının müalicəvi əhəmiyyəti” , Gəncə Dövlət Universiteti Beynəlxalq Elmi Konfrans Gəncə 2020 I hissə , səh 217-219
4. И.А.Алескеров, Г.М.Аскерова, Н.М-Я.Бадалова, Х.Дж.Аскерова “Получение нафтенной фракции из отходов Нафталанской нефти” Телавский Государственный Университет им Якова Гогешвили, Сборник научных трудов, 2018 №1(31), стр 90-93
5. İ.Ə.Ələsgərov, G.M.Əskərova, N.Q.Nağıyev, X.C.Əsgərova, R.Y.Şərifova “Naftalan neftinin qətransızlaşdırılması zamanı adsorbentlərin tədqiqi” Azərbaycan Texnologiya Universiteti , Elmi xəbərlər , Gəncə -2018 , №3/26, səh 48-52

#### **Использование бентонита в качестве адсорбента при обессмоливание Нафталанской нефти**

*Г.М.Аскерова , Н.Г.Маммедова, И.И.Гасанова*

#### **Резюме**

На основании разработанной технологии изучены условия получения из отходов Нафталанской нефти обессмоленной нефти. В процессе получения обессмоленной нефти установлено влияние концентрации времени и температуры на технологический процесс. С помощью адсорбента очищенный от механических примесей и воды нефть полностью обессмолен и на ее основе получены различные медицинские препараты.

#### **Use of bentonite as adsorbent in degreasing of Naphtalane oil**

*Askerova.G.M., Mammadov.N.H., Hasanova.I.I.*

#### **Summary**

Based on developed technology, the conditions to produce deresined oil from Naphtalan oil were studied. Within production process of deresined oil, there was out, that concentration, time and temperature have an effect on the technological process. Refined from mechanical impurities and water by means adsorbent, the oil is deresined fully , there are produced different medicines based on deresined oil.

#### **Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку**

*Эфенди А. Дж., Абасова У.А.*

**Açar sözlər:** 2,5-dehidrofuranon-2, fenol, bioloji aktivlik, göbələklər.

**Ключавые слова:** 2,5-дигидрофураноны-2, фенол, биологическая активность, грибы.

**Key words:** 2,5-dihydrofuranones-2, phenol, biological activity, fungi.

**Аннотация.** Как показали исследование кинетических закономерностей и механизма модельных реакций взаимодействия полихлорсодержащих 2,5-дигидрофуранонов-2 с фенолами позволило выявить оптимальные условия синтеза более 20 новых бис-фениловых эфиров. Синтезированные соединения показали хорошие результаты при испытании в качестве антимикробных присадок к смазочным маслам, антисептиков, гербицидов, фунгицидов, антигельминтов, что позволяет рекомендовать их как новые биологически активные вещества.

**Annotation.** As shown by the study of kinetic regularities and the mechanism of model reactions of interaction of polychlorinated 2,5-dihydrofuranones-2 with phenols, it was possible to reveal the optimal conditions for the synthesis of more than 20 new bis-phenyl ethers. The synthesized compounds have shown good results when tested as antimicrobial additives to lubricating oils, antiseptics, herbicides, fungicides, anthelmintics, which allows them to be recommended as new biologically active substances.

**Annotasiya.** Kinetik qanunauyğunluqların və poliklorlu 2,5-dihidrofuranon-2-nin fenollarla qarşılıqlı təsirinin model reaksiya mexanizminin öyrənilməsindən görüldüyü kimi, 20-dən çox yeni bis-fenil efirinin sintezi üçün optimal şərtləri müəyyənləşdirmək mümkün oldu. Sintez olunmuş birləşmələr sürtkü yağlarına, antiseptiklərə, herbisidlərə, funqisidlərə, anthelminticlərə antimikrobiyal qatqı kimi sınaqdan keçirildikdə yaxşı nəticələr göstərmişdir ki, bu da onların yeni bioloji aktiv maddələr kimi tövsiyə edilməsinə imkan verir.

В последние годы большое внимание уделяется новым доступным методом получения химических соединений, имеющих ряд реакционноспособных и функциональных групп и атомов. К таким соединениям относятся полихлорсодержащие 2,5-дигидрофураноны-2, а также ароматические сложные бисэфиры производных малеиновой кислоты, которые находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства.

В настоящее время известно [1], что пространственное строение биологически активных соединений определяющим образом влияет на их свойства. В связи с этим, поиск препаратов, обладающих биологической активностью, а также выявление корреляции активности от строения синтезированных соединений является актуальной проблемой.

Как известно, что некоторые производные как дикарбоновых кислот и их хлорпроизводных аналогов, так и фенолов проявляют биологически активные свойства. Это представляло большой научный и практический интерес получение ряда соединений, обладающих гаммой различных свойств.

Синтезированные нами на основе реакции взаимодействия полихлорсодержащих 2,5-дигидрофуранонов-2 с различными фенолами бис-фениловые эфиры малеиновой, моно- и дихлормалеиновой кислот являются новыми и представляют практический интерес в качестве каталитически активных соединений.

Известно, что соединения, в которых имеется ароматика, галоген, азот и др. Группы атомов, часто проявляют биологическую активность. Также известно, что как фенол и его некоторые производные, так и производные малеиновой кислоты в отдельности проявляют биологическую активность в различных областях. Поэтому представляло большой научный и практический интерес создание класса новых соединений на основе вышеуказанных веществ, обладающих гаммой различных свойств.

Кроме того, с теоретической точки зрения, было бы интересно найти корреляцию между строением и наличием различных функциональных групп и биологически активными свойствами указанных соединений.

Из приведенных данных в таблице 1 видно, что все предложенные вещества обладают фитотоксичностью разных степеней активности. Наиболее токсичными для проростков оказались бис (2,5- дихлорфениловый эфир) дихлормалеиновой кислоты, бис (3,4-дихлорфениловый эфир) дихлормалеиновой кислоты и бис (2, 4, 6- трихлорфениловый эфир) дихлормалеиновой кислоты.

Испытания на фунгицидную активность проведены методом проращивания фитопатогенных грибов на плотной питательной среде в присутствии исследуемого вещества. Соединение испытывались в концентрации 0,003 д.в. Объектами служили грибы *F.Solani*, *H.Sativrum*, *B. Cinerea*.

Результаты испытаний синтезированных нами веществ приведены в таблице 1.

**Таблица 1.**

**Фунгицидная и гербицидная активность некоторых синтезированных соединений**

№	Вещество	Фунгицидная активность			Гербицидная активность			
		<i>F.Solan</i> <i>i</i>	<i>H.Sativru</i> <i>m</i>	<i>B.</i> <i>Cinere</i> <i>a</i>	ове с	прос о	огурц ы	реди с
1	Бис (2,5-дихлорфениловый эфир) дихлормалеиновой кислоты	11,4	24,2	6,6	65	80	75	62
2	Бис (3,4-дихлорфениловый эфир) дихлормалеиновой кислоты	29,5	28,3	61,4	64	79	53	57
3	Бис (2,4,6-трихлорфениловый эфир) дихлормалеиновой кислоты	79,1	57,6	74,5	32	75	53	54
4	Бис (4-хлорфениловый эфир) дихлормалеиновой кислоты	22,1	36,6	25,6	37	59	37	47
5	Бис (4-нитрофениловый эфир) дихлормалеиновой кислоты	11,4	7,3	0	38	75	57	80
6	Бис (2,4-динитрофениловый эфир) дихлормалеиновой кислоты	71,6	74,4	91,9	-	-	-	-

Как видно из этой таблицы, все испытанные соединения проявляют в той или иной степени фунгицидную активность. А бис (2, 4, 6-трихлорфеноловый эфир) дихлормалеиновой кислоты и бис (2, 4-динитрофениловый эфир) дихлормалеиновой кислоты проявляют наибольшую активность ко всем показанным грибам.

Синтезированные соединения были испытаны в качестве антимикробных присадок к смазочным маслам. Испытания проводились при 28-30<sup>0</sup>С в течении 2-3

суток. В качестве тест-культур микроорганизмов были использованы бактерии: *Pseudomonas aeruginosa* и *Mucobakterum Cladosporium resinal*, S.F.ugray.

Результаты испытаний показали, что эти соединения эффективно действуют на подавление роста микроорганизмов, особенно грибов в масле ДС-11. Выявлено, что под действием исследованных бис-эфиров не происходит отрицательных изменений эксплуатационных свойств масла. Действие этих соединений при повышенной влажности и температуре длительно сохраняется и не оказывает отрицательного влияния и физико-химические свойства масла.

Результаты проведенных исследований синтезированных нами бис-фениловых эфиров малеиновой, моно- и дихлормалеиновой кислот в качестве биологически активных соединений показали, что все они в основном проявляют биологическую активность.

Была сделана попытка выявить корреляцию между наличием атомов и групп (Cl, NO<sub>2</sub>) и биологической активностью. Как показали результаты исследований, провести четкую корреляцию не всегда удается, т.к. увеличение количества атомов хлора или нитрогрупп не всегда приводило к положительным эффектам. Также играло роль наличие этих групп и атомов при двойной связи у соединений. Однако, обнаружены некоторые тенденции, связанные с увеличением числа гетероатомов в молекуле.

Выявлено так же, что активность соединений во многом зависит от расположения атомов и групп в молекуле вещества. Здесь, по видимому, играет роль внутреннее взаимодействие функциональных групп. Как показали результаты исследований (табл. 1) соединения, полученные на основе 3,4-дихлор-, 2,5-дихлор-, 2,4,6-трихлор-, 4-нитро-, и 2,4-динитрофенолов, проявляют более высокую биологическую активность, чем их другие аналоги.

Таким образом, на основе выявленных кинетических закономерностей на модельной реакции взаимодействия 4-хлорфенола с 3,4,5,5-тетрахлор-2,5-дигидрофуранона-2 и 4-нитрофенола с 5,5-дихлор-2,5-дигидрофураноном-2 были получены оптимальные условия синтеза ряда новых бис-фениловых эфиров малеиновой, моно- и дихлормалеиновой кислот. Показано, что синтезированные бис-фениловые эфиры проявляют биологически активные свойства.

### Литература

1.Ландау М.А. «Молекулярные механизмы действия физиологически активных соединений» - М. Наука, 1981, 262 с.

## AZOT-,KÜKÜRD TƏRKIBLI BİRLƏŞMƏLƏRİN ANTIMİKROB XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

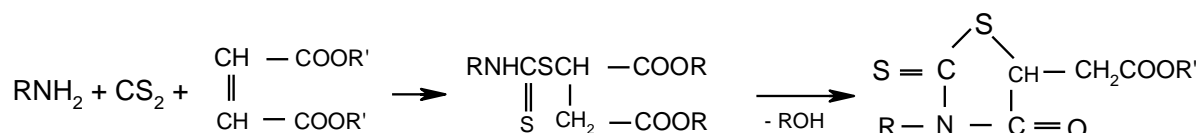
*Babayev E.R., Əfəndiyeva X.Q., Məmmədova P.Ş., Soltanova Z.Q., Əminova B.M., Qəhrəmanova K.R.*

AMEA Akad. Əli Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı  
E-mail: [aki05@mail.ru](mailto:aki05@mail.ru), [xuraman.efendiyeva@mail.ru](mailto:xuraman.efendiyeva@mail.ru)

Məlumdur ki, yağlar, yanacaqlar saxlanıldıqda və istismar zamanı dərin kimyəvi çevrilmələrə – oksidləşmə, parçalanma, polimerləşməyə və s. məruz qalırlar. Bu məhsullarda mikroorqanizmlərin inkişafı nəticəsində mikrob seliklərinin və çöküntülərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədar olaraq, karbohidrogenin tərkibi dəyişir, fiziki-kimyəvi və istismar xassələri pisləşir. Bütün bunlar rezervuarların və s. istismar avadanlığının korroziyaya uğramasına, süzgəc və nasoslarda tıxacların yaranmasına gətirib çıxarır ki, nəticədə müxtəlif qəzalar baş verir.

Materialların biozədələnmələrdən qorunması üçün əsas üsullardan biri onların tərkibinə müxtəlif biosid əlavələrin daxil edilməsidir.

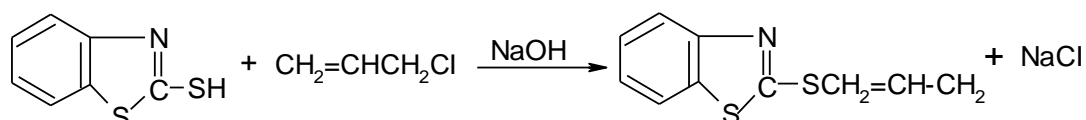
Neft-kimya sahəsində aparılan elmi tədqiqatların mühüm istiqamətlərindən biri kükürd-, azot tərkibli maddələrə funksional qruplar daxil etməklə, yeni maddələrin sintezi və sürtkü yağlarında antimikrob xassələrinin aşqar kimi tədqiqidir [1, 3, 4]. Aparılan tədqiqatların davamı kimi alkilamin, karbon disulfid və malein turşusunun dialkil efiri ilə reaksiyasından 1,3-tiazolidin-4-on-2-tion birləşmələri aşağıdakı sxem üzrə alınmışdır:



Burada, R – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, i- C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; R' – CH<sub>3</sub>

Reaksiya reagentlərin ekvimolyar nisbətində 1,5-2 saat olmaqla, 70-80<sup>0</sup>C-də aparılmışdır.

Eyni zamanda, yağların antimikrob xassəsini yaxşılaşdırmaq üçün allilxloridlə kaptaksın aşağıda verilən sxem üzrə məlum reaksiyası aparılmış və 2-(alliltio)benzotiazol sintez edilmişdir.



Reaksiya reagentlərin ekvimolyar nisbətində 7-8 saat olmaqla, 40-45<sup>0</sup>C-də aparılmışdır.

1,3-tiazolidin-4-on-2-tion birləşmələri və 2-(alliltio)benzotiazolun fiziki-kimyəvi xassələri cədvəl 1-də verilmişdir.

**Cədvəl 1.**

2-(alliltio)benzotiazol və 1,3-tiazolidin-4-on-2-tion birləşmələrinin fiziki-kimyəvi xassələri

Maddələrin kimyəvi formulu	Çıxım, %	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Qaynama temperaturu, <sup>0</sup> C mm/c.s.	MR <sub>D</sub>	
					Tapılmış	Hesablanmış
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CH}-\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\   \quad   \\ \text{C}_3\text{H}_7-\text{N} - \text{C} = \text{O} \end{array}$	85	1.2611	1.5654	164/0.5	63.89	63.17
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CH}-\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\   \quad   \\ \text{iC}_3\text{H}_7-\text{N} - \text{C} = \text{O} \end{array}$	80	–	–	T <sub>ərimə</sub> , <sup>0</sup> C 73.5	–	–
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CH}-\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\   \quad   \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{N} - \text{C} = \text{O} \end{array}$	60	1.2370	1.5600	179/0.5	68.30	67.79
$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{SCH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{S} \end{array}$	85	1.2201	1.6625	174/0.5	62.90	62.31

Alınan maddələrin tərkibi və quruluşu element analizi və İQ spektroskopiya üsulu ilə təsdiq edilmişdir [2].

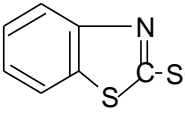
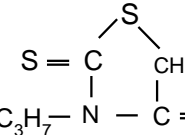
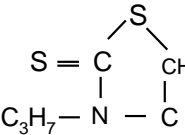
Sintez edilmiş maddələrin antimikrob aşqar kimi 1% qatılıqda sintetik və mineral AK-15 yağında sınaqları aparılmışdır. Tədqiq olunan birləşmənin antimikrob aktivliyi 9.052-75 və 9.082-77 ГОСТ-ları üzrə zonal diffuziya üsulu ilə öyrənilmişdir. Sınaqlar üçün neft məhsullarında geniş yayılmış və onları aqressiv zədələyən mikroorqanizmlərin təmiz kulturlarından istifadə edilmişdir.

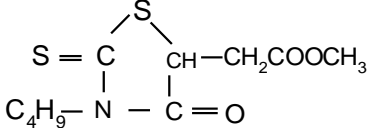
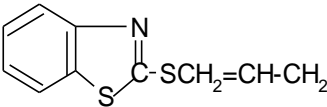
Bakteriyalar üçün ƏPA (ət-pepton aşqarı), göbələklər üçün isə SA (səməni suyu aqarı) mühiti seçilmişdir. Bakteriyalar – *Pseudomonas fluorescens*, *Aspergillus niger*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium lacticolium* və maya göbələkləri götürülmüşdür. Nümunələrin yoluxdurulması üçün fərdi bakteriyalar bərabər həcmdə qarışdırılaraq əkmək üçün suspenziya hazırlanmışdır. Mikroorqanizmlərin əklməsi qidalandırıcı mühitin səthində aparılır. Mikroorqanizmlərin məhv olma zonasının təyini üçün mühit səthində sterilizə olunmuş çubuqla diametri 10 mm və dərinliyi 4-5 mm olan dəlik açılır. Həmin dəliklərdə biosidsiz və biosid əlavə edilmiş yağ əlavə edilərək bakteriyalar üçün 2-3 sutka, göbələklər üçün 5-7 sutka müddətində  $28+2^0\text{C}$  müəyyən rütubətdə termostatda saxlanılır. Tədqiq olunmuş birləşmənin antimikrob xassələrinin effektivliyi mikroorqanizmləri məhv etmə (aşqarsız) zonasını diametrinin (sm) böyüklüyünə görə müəyyən edilir. Zona nə qədər böyük olarsa, aşqarın antimikrob effektivliyi bir o qədər yüksək olur. 2-(alliltio)benzotiazolun və 1,3-tiazolidin-4-on-2-tion birləşmələrinin sintetik və mineral AK-15 yağında antimikrob xassələri tədqiq edilmiş və göstəricilər cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəldən görüldüyü kimi, 2-(alliltio)benzotiazolun AK-15 yağında antimikrob xassələri effekt vermir. Lakin sintetik yağın tərkibində 1% qatılıqda yağın bakteriyalara qarşı xassəsini yaxşılaşdırır və həmin qatılıqda etalon kimi götürülmüş pentaxlorfenolyat natriumdan fərqli olaraq göbələyə qarşı effekt verməsə də, bakteriyaya qarşı effektivliyi üstünlük təşkil edir. 1,3-tiazolidin-4-on-2-tion birləşmələrinin sintetik yağda antimikrob xassələrini müqayisə etdikdə sintetik yağda göbələklərə qarşı effektivlik verməsə də, bakteriyalara qarşı xassələrini yaxşılaşdırır. N-Butil-5-metoksikarbonilmetil-1,3-tiazolidin-4-on-2-tion birləşməsinin göstəriciləri bakteriyalara qarşı eyni qatılıqda etalon kimi götürülmüş pentaxlorfenolyat natriumdan yüksəkdir, lakin 2-(alliltio)benzotiazolla müqayisədə nisbətən aşağı effekt göstərir, bu da allil qrupunun təsirindən irəli gəlir. Burdan belə nəticəyə gəlmək olar ki, maddənin biosid xassələri müxtəlif tərkibli yağlarda müxtəlif effektiv nəticələr göstərir.

**Cədvəl 2.**

2-(alliltio)benzotiazol və 1,3-tiazolidin-4-on-2-tion maddələrinin antimikrob xassələri

Nümunələr	Biosidin qatılığı, %	Mikroorqanizmlərin məhv edilmə zonalarının diametri, sm	
		Bakteriyalar	Göbələklər
 + Sintetik yağ	1,0	1,5-1,7	+++
 +Sintetik yağ	1,0	1,2-1,3	+++
 +Sintetik yağ	1,0	1,2-1,3	+++

 + Sintetik yağ	1,0	1,5-1,6	+++
 + AK-15 yağı	1,0	+++	+++
Pentaxlorfenolyat natrium(etalon)	1,0	1,3	1,4
	0,5	0,7	0,7
Aşqarsız sintetik yağ		+++	+++
Aşqarsız AK-15 yağı		+++	+++

Bu iş tədqiqat 18-55-06018 sayılı elmi layihə çərçivəsində Rusiya (РФФИ) və Respublika Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondunun EIF-BGM-4RFTF-1 qrant nömrəli Azərbaycan 2017-21/12/4/ maliyyə dəstəyi ilə həyata keçirilmişdir.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Алиев Ф.Ю., Азизова С.М. Антимикробная эффективность бензиалканоилдисульфидов в составе масла М-11 // Молодой ученый, 2014. № 17(76). С. 22-25.
2. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
3. Джавадова А.А., Аббасова М.Т., Джафарова И.А., Алиев Ф.М. Исследование биостойкости смазочных композиций и их защита от микробиологического поражения / Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri. Elmi konfrans, Gəncə, 2014. С. 98-100.
4. Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р., Беляева А.С., Сафиуллина И.И., Азизова С.М., Эйвазова И.М., Рольник Л.З., Антиокислительные и антимикробные свойства серосодержащих производных фенолов // Башкирский химический журнал, 2016. Т.23. №4. С.84.

#### ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ β-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Исмаилов В.М., Юсубов Н.Н.,\* Ибрагимова Г.Г.*

*Бакинский Государственный Университет, Баку*

*\*Гянджинский Государственный Университет, Гянджа*

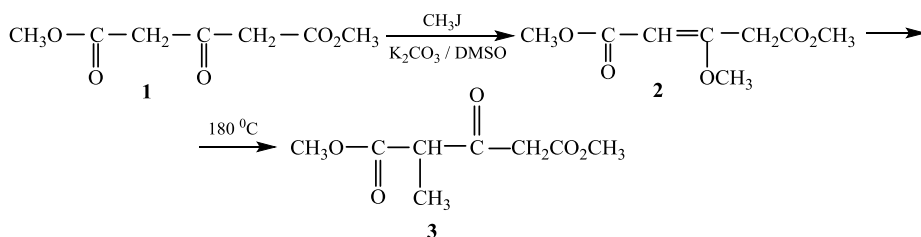
**Açar sözlər:** dimetilasetondikarboksilat, alkiləşmə, bromasetal, yenidənqruplaşma, furan

**Key words:** dimethylacetondicarboxylate, alkylation, bromocetal, regrouping, furan

**Ключевые слова:** диметилацетондикарбоксилат, алкилирование, бромацеталь, перегруппировка, фуран

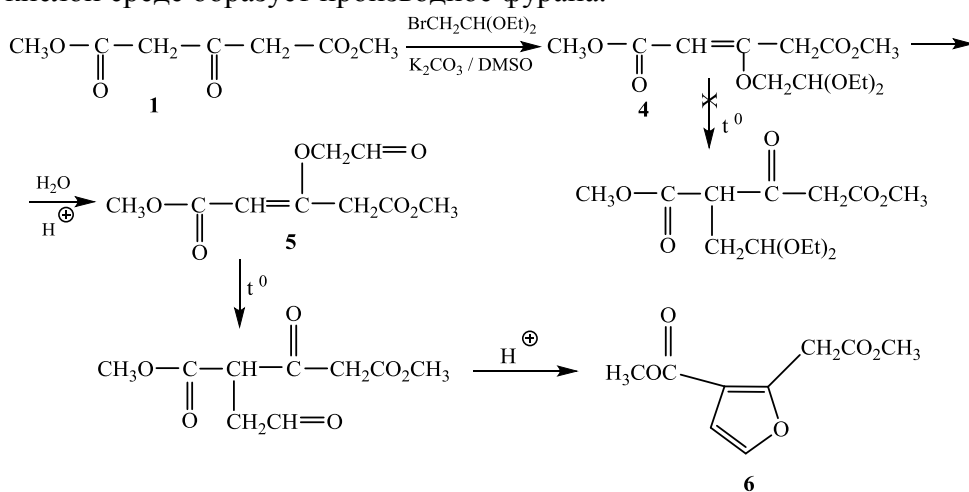
Диметилацетондикарбоксилат (1), содержащий две активно-метиленовые группы, является подходящим объектом для изучения ряда теоретических проблем связанных с изомеризацией и перегруппировкой. Так, алкилирование продукта 1 йодистым метиленом был получен продукт О-алкилирования, который при температуре выше 180 °С претерпевает перегруппировку, превращаясь в продукт С-алкилирования, что видимо связано с термодинамической особенностью последнего



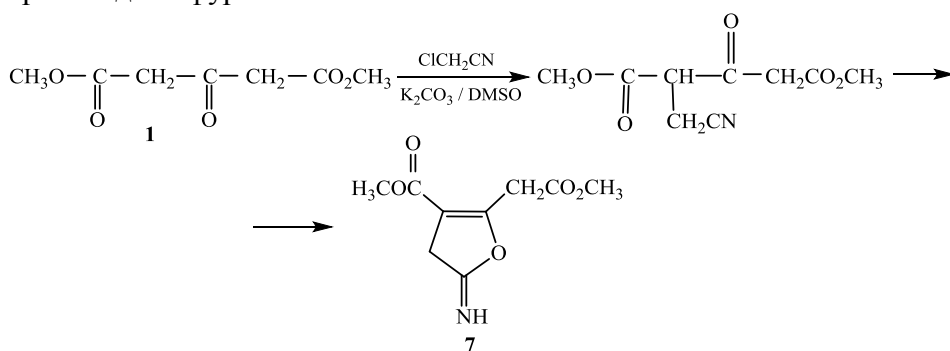


Алкилирование кетона **1** бромацеталем уксусного альдегида также дает продукт O-алкилирования. В отличие от метилового эфира данные соединения являются стабильными к воздействию температуры.

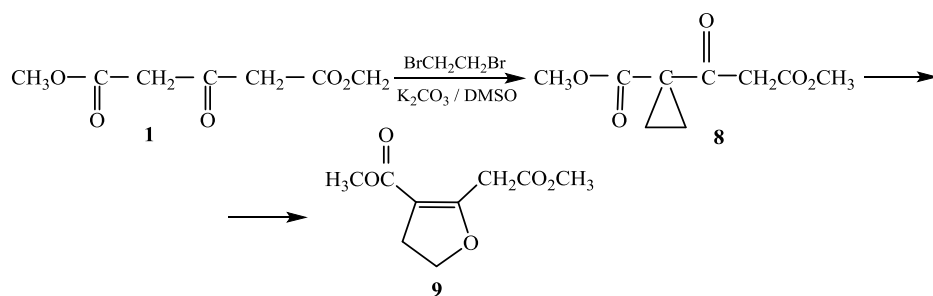
Гидролиз ацетального фрагмента приводит к образованию формилметильного эфира енола. Последний также претерпевает перегруппировку при температуре 170 °С. Видимо, миграция радикала связано его объемом. Чем легче радикал, тем легче происходит его миграция к углероду, как это было показано в работе [1]. Последний в кислой среде образует производное фурана.



Алкилирование соединения **1** хлорметилцианидом дает производное фурана. По всей вероятности, в этом случае также имеет O-алкилирование, который далее претерпевает перегруппировку в продукт C-алкилирования. Последний легко превращается в производное фуран



Хлорирование соединения **1** 1,2-дибромэтаном дает продукт C,C- и C,O-алкилирования соответственно циклопропановое (**8**) и фураное (**9**) производные



Замечено, что продукт C,C-диалкилирования при 200 °С перегруппировывается в соединение C,O-алкилирования

1. Несмеянов Н.А., Берман С.Т., Реутов О.А. // Изв. АН СССР, сер.хим., 1975, №12, с.2845

## ПЕРЕГРУППИРОВКИ РЕАКЦИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ β-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Исмаилов В.М., Юсубов Н.Н., \* Ибрагимова Г.Г.*

**Ключевые слова:** диметилацетондикарбоксилат, алкилирование, бромацеталь, перегруппировка, фуран

Бакинский Государственный Университет, Баку

\* Гянджинский Государственный Университет, Гянджа

## β-DİKARBONİLLİ BİRLƏŞMƏLƏRİN ALKİLLƏŞMƏ REAKSİYASINDA YENİDƏNQRUPLAŞMA

*İsmayilov V.M., Yusubov N.N., \* İbrahimova G.H.*

Dimetilasetondikarboksilatın mono- və polihalogenli birləşmələrlə alkilləşmə reaksiyası tətbiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki metilyodidlə alınan O-alkilləşmə məhsulu yüksək temperaturda C-alkilləşmə birləşməsinə keçir. Dimetilasetondikarboksilatın xlorasetonitrillə və 1,2-brometanla reaksiyasından funksional əvəzli furanlar sintez edilmişdir.

## β-ALCYLATION OF DICARBONYLLE COMPOUNDS RECONSTRUCTION IN REACTION

The alkylation reaction of dimethylacetone carboxylate with mono- and polyhalogen compounds has been studied. It was found that the O-alkylation product obtained with methyliodide is converted to C-alkylation compound at high temperatures. Functionally substituted furanes were synthesized from the reaction of dimethylacetone carboxylate with chloroacetonitrile and 1,2-bromethane.

## MÜXTƏLİF TƏYİNATLI SÜRÜTKÜ YAĞLARININ BİODAVAMLIQ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

*Cafərova İ.A.*

*AMEA Gəncə Bölməsi*

**Açar sözlər:** sürükü yağları, biosidlər, biodavamlıq, biozədələnmə, aşqar kompozisiyaları

**Ключевые слова:** смазочные материалы, биоциды, биоразлагаемость, биодеградация, присадки.

**Keywords:** lubricants, biocides, biodegradability, biodegradation, additive compositions

### Xülasə

Saxlama və nəql zamanı sürtkü yağları yüksək temperatur və rütubət şəraitində mikroorqanizmlərin təsirinə məruz qalır və nəticədə istismar xüsusiyyətlərini itirirlər. Məqalədə müxtəlif təyinatlı sürtkü yağlarının biodavamlılığına dair tədqiqatın nəticələri təqdim olunur. Bu yağların aparılan sınaqlar nəticəsində tamamilə mikroorqanizmlər tərəfindən hücumu məruz qaldığı müəyyən edilmişdir. 0.15-0.5% qatılıqda  $\alpha$ -fenil-  $\beta$ -nitroeten və ya  $\alpha$ -fural-  $\beta$ -nitroetenin sürtkü yağlarının tərkibinə daxil edilməsi bu yağları mikrobioloji zədələnmədən tam və uzunmüddətli qorunmasını təmin edir.

Neft sənayesində istehsal olunan sürtkü yağları müxtəlif istismar xassələrinə malikdir. Bu xassələr yağın istehsalı üçün işlənən xammaldan, onun təmizlənmə şəraiti və üsulundan asılıdır. Sürtkü yağları daxili yanma mühərriklərinin sürtünən hissələrini yağlayır, həmin hissələri soyudur və porşenin silindr içərisində kip oturmasını təmin edir. Beləliklə, mühərrikin sürtünən metal hissələrində yeyilməsinin qarşısı alınır. Sürtkü yağlarını istismar etdikdə həmçinin o tozla, mexaniki qarışıqla çirklənir, benzinlə qarışır və dəmir səth üzərində yüksək temperatur və təzyiq şəraitində hava oksigeni ilə birləşərək oksigenli məhsullar əmələ gətirir [1;2].

Əsrin əvvəllərində istismar edilən müxtəlif təyinatlı sürtkü yağlarının belə böyük miqyasda istifadəsi yox idi. İstehsal olunan yağların istismarı zamanı ekoloji problemlərlə əlaqədar, mövcud materialların zədələnməsi ilə ciddi məşğul olunurdu. Lakin hazırda elə bir material yoxdur ki, onlar biozədələnməyə məruz qalmasın. Bu səbəbdən materialların tərkib və tətbiq sahəsinə görə iqtisadi cəhətdən böyük miqyasda ekoloji zərbə ilə yaranan itkilərin qarşısını almaq mühüm problemə çevrilir.

Qeyd olunan materiallar sırasında müxtəlif növ sürtkü yağları xüsusi yer tutur. Mineral, yaxud qarışıq sintetik əsaslı sürtkü yağlarının tərkibindəki naften, parafin və aromatik karbohidrogenlərdən bir sıra mikrob və göbələklər müxtəlif səviyyədə qida mənbəyi kimi istifadə etdiyi üçün onların biozədələnmə prosesi intensiv gedir [3;4]. Sürtkü yağları iki tərkib hissədən: baza yağı və tətbiq sahəsinə görə tələb olunan funksiyaları təmin edən aşqar kompozisiyasından ibarətdir.

Müxtəlif funksional xassəli – detergent-dispersedici, korroziya, oksidləşmə, yeyilməyə qarşı, habelə yağların özlülük-temperatur xassələrini təmin edən aşqar paketlərində geniş spektrli sürtkü yağlarının istehsal prosesində əsas diqqət mikrobioloji zədələnməyə qarşı davamlı sürtkü yağlarının yaradılması ilə yanaşı uzun müddətli, bütün mövsümlərdə işləyən, gücləndirilmiş və yüksək gücləndirilmiş üfurmə və üfurməsiz şəraitdə işləyən motor və dizel mühərrikləri üçün yüksək istismar keyfiyyətinə malik sürtkü yağlarının yaradılmasına yönəldilir.

Müəyyən edilmişdir ki, Bakı baza yağları əsasında avtotraktor, stasionar, öz yükünü özü boşaldan, gəmi, teplovoz və s. dizel mühərrikləri üçün M-10Г<sub>2</sub>К, M-12 ВВ, M-14В<sub>2</sub>, M-14Г<sub>2</sub> sürtkü yağlarının yaradılmasında tədqiq olunan aşqar paketlərindən istifadə edildikdə aşqar kompozisiyasının tərkibinə biosid xarakterli birləşmələrin daxil edilməsi məsləhətdir.

#### Müxtəlif növ yağların biosidlərlə biozədələnməyə qarşı davamlıq xassələri

Avtotraktor, teplovoz, gəmi və stasionar dizelləri üçün sürtkü yağlarının markası	Biosid	Qatılıq, %	Mikroorqanizmin inkişaf sahəsinin məhvi, sm	
			bakteriya	göbələk

1. M-10B <sub>2</sub>	$\alpha$ -fenil- $\beta$ -nitroeten	0,15	1,7	1,3
	"_" "	0,25	2,0	1,6
	"_" "	0,5	2,5	2,0
	$\alpha$ -fural- $\beta$ -nitroeten	0,15	1,2	1,5
	"_" "	0,25	1,5	2,5
	"_" "	0,5	2,0	3,0
	"_" "			
2. M-12BБ	$\alpha$ -fenil- $\beta$ -nitroeten	0,15	1,1	2,0
	"_" "	0,25	1,3	–
	"_" "	0,5	2,5	–
	$\alpha$ -fural- $\beta$ -nitroeten	0,15	1,0	2,5
	"_" "	0,25	1,2	–
	"_" "	0,5	2,0	–
	"_" "			
3. M-10Г <sub>2</sub>	$\alpha$ -fenil- $\beta$ -nitroeten	0,15	+	1,8
	"_" "	0,25	+	–
	"_" "	0,5	1,0	–
	$\alpha$ -fural- $\beta$ -nitroeten	0,15	1,7	1,9
	"_" "	0,25	2,0	–
	"_" "	0,5	2,1	–
	"_" "			
4. M-14Г <sub>2</sub>	$\alpha$ -fenil- $\beta$ -nitroeten	0,15	1,5	1,2
	"_" "	0,25	3,0	1,5
	"_" "	0,5	4,0	2,0
	$\alpha$ -fural- $\beta$ -nitroeten	0,15	1,2	1,5
	"_" "	0,25	2,0	2,0
	"_" "	0,5	2,5	3,0
	"_" "			

“ - ” *mikroorqanizmlərin tam məhv olunması*;

“ + ” *mikroorqanizmlərin tam inkişafı*

Cədvəldən görüldüyü kimi müxtəlif qatılıqlarda – 0,15-0,5% istifadə edilən biosidlərin təsiri ilə mikroorqanizmin inkişaf sahəsinin məhvi 1,5-4,0 sm həddlərindədir, bu müsbət nəticədir,  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -nitroeten biosidinin qatılığı artdıqca bakteriyaların məhvi kifayət dərəcədə artır. Görüldüyü kimi hər iki biosidin  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -nitroeten və  $\alpha$ -fural- $\beta$ -nitroeten yağ kompozisiyasına daxil edilməsi ilə müəyyən müsbət nəticələr alınmışdır. Bəzi hallarda  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -nitroeten və  $\alpha$ -fural- $\beta$ -nitroetenin təsiri daha güclüdür. Belə ki, M-14Г<sub>2</sub> yağında nitrolun təsiri olmadığı halda nitrofurilenlə sınaqlarda yüksək mühafizə müşahidə olunur.

Sürtkü yağlarının tərkibinə müxtəlif biosidlərin əlavə edilməsi ilə aparılan tədqiqatların müsbət nəticələrinə əsasən çoxfunksiyalı detergent-dispersedici alkilfenolyat tipli AKİ seriyalı aşqar və aşqar paketləri əsasında biozədələnməyə qarşı davamlı müxtəlif təyinatlı sürtkü kompozisiyaları yaradılmışdır.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Кулиев Р.Ш.История науки и производства смазочных масел в Азербайджане – Баку: «Элм», 2007, с.7.
2. Крейн С.Э идр. Изменение некоторых свойств нефтяных масел под действием

- микробактерий // Прикладная биохимия и микробиология, т.IX, 1вып. 1973, с.143-145
3. Мельников В.Н. Совершенствованиетехнологии регенерации смазочных масел путем их биоцидной обработки. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Санкт-Петербург-Пушкин, 2002,с.167-170
  4. Фарзалиев В. М., Исмаилова Н. Д., Османов У. О. Некоторые аспекты механизма действия антиокислительных присадок к смазочным маслам // ХТТМ 1991, №6, с.36-38

## **ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Джафарова И.А.*

*Гянджинского филиала НАНА*

### **Резюме**

Смазочные масла при хранении и транспортировке в условиях повышенных температуры и влажности поражаются микроорганизмами, в результате чего теряют свои эксплуатационные свойства. В работе приведены результаты исследования биостойкости смазочных масел различных типов и назначения. Установлено, что эти масла в условиях испытания полностью поражаются микроорганизмами. Введение в их состав 0,15-0,5%  $\alpha$ -фенил- $\beta$ -нитроэтена или  $\alpha$ -фурил- $\beta$ -нитроэтена обеспечивает полную и длительную защиту этих масел от микробиологического поражения.

## **STUDY OF BIODUSTIVITY PROPERTIES OF DIFFERENT Lubricants**

*Jafarova I.A.*

*Ganja branch of ANAS*

### **Abstract**

During storage and transportation under conditions of the high temperature and humidity, lubricating oils are attacked by microorganisms, as a result of which it lose its operational properties. Scientific paper presents the results of a study of the biostability of lubricating oils of various types and purposes. It has been established, that these oils are completely attacked by microorganisms under test conditions. Introduction of 0.15-0.5% of  $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -nitroethene or  $\alpha$ -furyl- $\beta$ -nitroethene into its composition provides complete and long-term protection of these oils from microbiological damage.

## **DİAKUA(İZONİKOTİNAMİD-κN<sup>1</sup>)- (4-METOKSİBENZOATO-κ<sup>2</sup>O,O')- (4-METOKSİBENZOATO-κO)KOBALT(II) KOMPLEKSİNİN SPEKTROSKOPİK ve TERMAL KARAKTERİZASYONU, MOLEKÜLLERARASI ETKİLEŞİMLERİN ve ETKİLEŞİM ENERJİLERİNİN CRYSTALEXPLOREER PROGRAMI YARDIMI İLE İNCELENMESİ**

*Füreyä Elif Öztürkkan<sup>1</sup>, Mustafa Sertçelik<sup>1</sup>, Erdinç Tenlik<sup>2</sup>, Hacali Necefoğlu<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Kafkas Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kars, Türkiye.*

<sup>2</sup>*Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye*

### **Özet**

**Keywords:** 4-methoxybenzoic acid, isonicotinamide, Hirshfeld surface analysis, Transition metal complex, interactions energy calculations

Bu çalışmada, kristal yapısı daha önce belirlenmiş olan diakua(izonikotinamid- $\kappa N^1$ )-(4-metoksibenzoato- $\kappa^2 O, O'$ )-(4-metoksibenzoato- $\kappa O$ )kobalt(II) kompleksinin özellikleri elemental analiz, FT-IR spektroskopi ve termal analiz yöntemleri ile karakterize edilmiş ve CrystalExplorer 17.5 Programı yardımı ile Hirshfeld yüzey analizleri yapılmış ve  $d_{norm}$  haritaları, şekil indeksleri, kavislilik haritaları ve elde edilen iki boyutlu parmak izi grafikleri kullanılarak moleküller arası etkileşim yüzdeleri ile belirlenmiştir. Yapıda bulunan O—H...O ve N—H...O hidrojen bağlarının varlığı H... O / O... H ve H... N / N... H etkileşimlerinin varlığı ile doğrulanmıştır. Yapıda bulunan benzen ve piridin halkaları arasındaki etkileşimden kaynaklanan zayıf C-H... $\pi$  ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri gerek iki boyutlu parmak izi grafiği ile belirlenen % 20,1'lik H...C/C...H etkileşimleri, gerekse de şekil indeksindeki bitişik kırmızı-mavi üçgenlerin varlığı ile desteklenmektedir. Kompleksin moleküller arası etkileşim enerjileri CE-HF/3-21G ve CE-B3LYP/6-31G (d,p) enerji modelleri kullanılarak hesaplandı. Anahtar Kelimeler: 4-metoksibenzoik asit, isonikotinamid, Hirshfeld yüzey analizi, Geçiş metal kompleksi, etkileşim enerjisi hesaplamaları

## Giriş

Kristal yapılarıdaki moleküller arası etkileşimlerin doğasını anlamak, istenen kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip yeni materyalleri rasyonel bir şekilde tasarlamak için kritik öneme sahiptir. Araştırmacılar bu alanın önemi ve bu tür içgörüler sağlamak amacıyla yeni araç arayışlarını sürdürmektedirler. CrystalExplorer, araştırmacılara kristallerdeki moleküller arasındaki etkileşimleri keşfetmek için kullanımı kolay bir arayüz içinde grafik ve hesaplama araçları sağlar. Araştırmacılara, dizüstü veya masaüstü bilgisayarlarında moleküller kristal yapıları hakkında önemli kimyasal bilgileri nispeten hızlı bir erişim sağlamak için oluşturulmuştur [1]. Bu amaçla, bu çalışmada kristal yapısı önceden belirlenmiş olan diakua(izonikotinamid- $\kappa N^1$ )-(4-metoksibenzoato- $\kappa^2 O, O'$ )-(4-metoksibenzoato- $\kappa O$ )kobalt(II) kompleksi spektroskopik ve termal karakterize edilmiş ve moleküllerarası etkileşimlerin ve etkileşim enerjilerinin CrystalExplorer programı yardımı ile incelenmiştir.

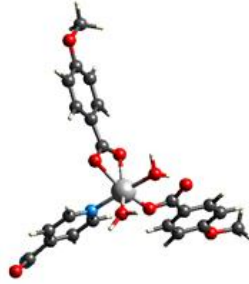
## Materyal ve Yöntem

Çalışmada daha önce kristal yapısı karakterize edilmiş olan, diakua(izonikotinamid- $\kappa N^1$ )-(4-metoksibenzoato- $\kappa^2 O, O'$ )-(4-metoksibenzoato- $\kappa O$ )kobalt(II) [2] (Şekil 1) kompleksinin (I) moleküller arası etkileşimleri CrystalExplorer 17.5 programı [3] (Turner ve ark. , 2017) yardımıyla Hirshfeld yüzeyi analizi [4, 5] (Hirshfeld, 1977; Spackman ve Jayatilaka, 2009) yapılarak belirlenmiştir. Hirshfeld yüzeyi,  $d_{norm}$  ve kavislilik haritaları ve şekil indeksi [4, 6] ve 2D parmak izi grafikleri [5] bileşiklerin kristallografik bilgi dosyası (CIF) kullanılarak elde edilmiştir. Kompleksin moleküller arası etkileşim enerjileri CrystalExplorer (CE) programında yer alan CE-HF/3-21G ve CE-B3LYP/6-31G (d,p) enerji modelleri kullanılarak hesaplanmıştır. Kompleksin C, H, N analizi LECO CHNS 932 elemental cihazı ile yapılmış, FT-IR Spektrumları MATTSON 1000 FT-IR spektrometresi ile kaydedilmiş ve termal davranışları Rigaku TG 8110 termik analizatörlü TAS 100 cihazı yardımı ile belirlenmiştir.

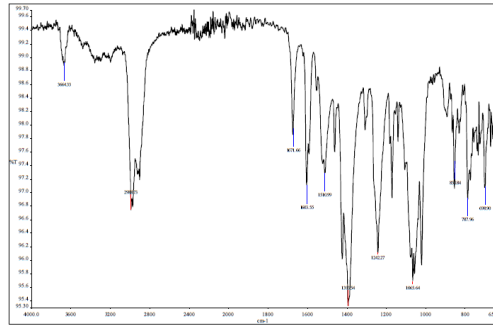
## Bulgular ve Tartışma

I kompleksinin deneysel ve teorik elemental analiz verileri uyumludur (Teorik % C: 50,83; H: 4,62; N:5,39 ve Deneysel % C: 50,06; H: 4,51; N: 5,32). Kompleksin FT-IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 2), isonikotinamidin N-H pikleri 3300-3100  $cm^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Kristal yapıdaki su moleküllerinden kaynaklanan O-H titreşim pikleri molekül içi hidrojen bağları nedeniyle keskin bir pik şeklinde 3550  $cm^{-1}$ 'de görülmektedir. Karbonil grubu (C=O) için asimetrik ve simetrik COO<sup>-</sup> titreşimleri sırasıyla 1555  $cm^{-1}$  ve 1393  $cm^{-1}$  valans titreşimlere denk geldiği görülmektedir. Komplekslerin asimetrik ve simetrik COO<sup>-</sup>

titreşimleri arasındaki fark  $162\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu değer, 4-metoksibenzoat anyonunun bidentat koordine olduğunu doğrulamaktadır. İzonikotinamid karbonil grubu  $1671\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Piridin halkasının C-N grubunun absorpsiyon bandı  $1066\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

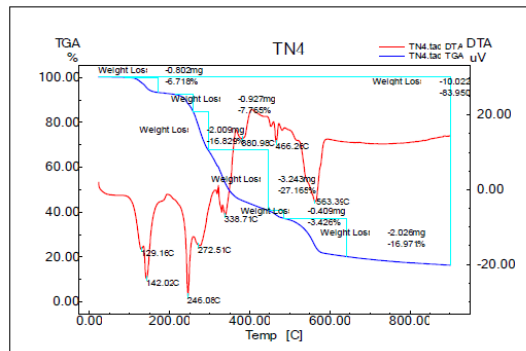


Şekil 1.  $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (I) kompleksinin yapısı.



Şekil 2. I kompleksin FT-IR Spektrumu

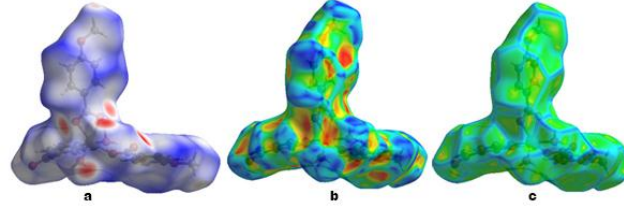
I kompleksinin DTG eğrisi incelendiğinde (Şekil 3) 129, 142, 273, 339, 381, 466, 563 °C maksimum sıcaklıklara karşılık gelen altı adet bozunma basamağı görülmektedir. İlk basamakta 60-170 °C sıcaklık aralığında kompleks iki mol suyunu kaybeder (teorik: % 6,93- deneysel: % 6,71). Sonraki beş basamakta kompleksin organik ligandlarının bozunması gerçekleşir. Kompleksten bozunmalar sonucu geriye CoO kaldığı düşünülmektedir [7].



Şekil 3. I kompleksin TGA/DTA eğrisi

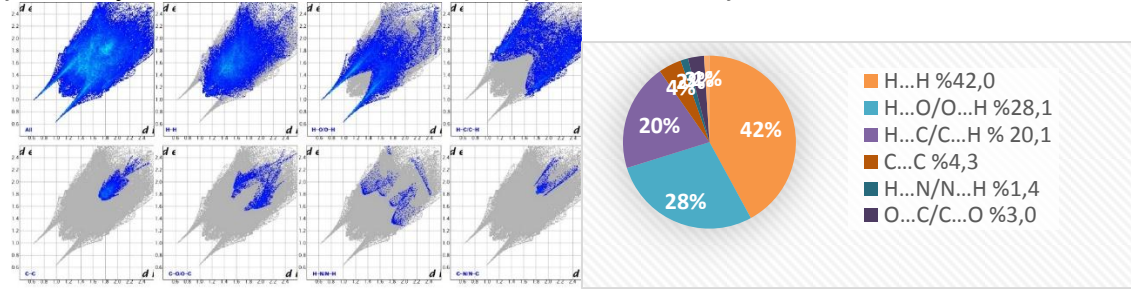
Hirshfeld yüzey analizi, bir molekülün yapısındaki moleküller arası etkileşimler farklı renkler ve renk yoğunluğu ile sunulduğu görsel grafiklerin elde edildiği bir programdır. Şekil 4a'da kompleksin  $d_{\text{norm}}$  haritasında Van der Waals yarıçapından daha kısa (yakın temas halinde) veya daha uzun (farklı temas) mesafeleri temsil eden kırmızı ve mavi renkler görülmektedir. Beyaz yüzeyler, Van der Waals yarıçaplarının toplamına eşit olan mesafeyi göstermektedir. Komplekslerin  $d_{\text{norm}}$  haritasında, üç boyutlu Hirshfeld yüzeyleri, -7459 - 1.4256 a.u aralığında

belirlenmiştir. Şekil 4b’de şekil indeksinde yer alan bitişik kırmızı ve mavi üçgenler kristal yapısındaki aromatik halkalar (benzen ve piridin) arasındaki C-H... $\pi$  etkileşimleri ve  $\pi$ - $\pi$  istiflemelerinin varlığını desteklemektedir [5]. Şekil 4c’de verilen kavililik haritasında büyük yeşil bölgeler kısmi düz (yani düzlemsel) bir yüzey alanını ve mavi bölgeler eğrilik alanlarını temsil etmektedir. Hirshfeld yüzeyindeki halkaların etrafındaki düz bölgeler  $\pi$  -  $\pi$  istifleme etkileşimlerini doğrulamaktadır.



**Şekil 4.** I kompleksin  $d_{norm}$  haritası (a), şekil indeksi (b) ve kavililik haritası (c).

Tüm moleküllerarası etkileşimler için iki boyutlu parmak izi grafikleri Şekil 5’de verilmiştir ve bu etkileşim yüzdelerinin dağılımı Şekil 5’de verilmiştir. Kompleksin 2B parmak izi grafiklerinde en baskın etkileşimler H...H, H...O/O...H ve H...C/C...H şeklindedir. H...H etkileşimlerinin baskın olma nedeni moleküler yüzeydeki hidrojen bolluğundan kaynaklanmaktadır. Kompleksin yapısındaki O—H...O hidrojen bağlarından kaynaklanan H...O/O...H etkileşimleri en önemli ikinci etkileşimdir. C-H... $\pi$  etkileşimleri ve  $\pi$ - $\pi$  istiflemelerinden kaynaklanan H...C/C...H etkileşimleri % 20.1 lik oranı ile en önemli üçüncü katkıyı sağlamaktadır. Metal atomu ile diğer atomlar arasında herhangi bir etkileşime rastlanmazken, yapıda ayrıca C...O/O...C, C...N/N...C, C...C ve H...N/N...H gibi katkıları düşük düzeyde kalan ihmal edilebilir etkileşimler bulunmuştur.



**Şekil 5.** Moleküllerarası etkileşimlerin 2D parmak izi ve etkileşim yüzdelerinin dağılım grafikleri.

Kompleksin etkileşim enerjileri, CrystalExplorer programında bulunan CE-B3LYP / 6-31G (d, p) ve HF/3-21G kullanılarak hesaplandı. Şekil 6’da toplam enerji (a), Coulomb enerjisi (b) ve dağılım enerjileri (c) silindir şeklindeki enerji çerçeveleriyle temsil edildiği görülmektedir. Enerji çerçevelerinin hesaplanması, bir kristalin bileşenleri arasındaki genel etkileşim enerjilerinin topolojisini daha iyi anlamak için geliştirilmiştir. Toplam moleküller arası etkileşim enerjisi ( $E_{tot}$ ), sırasıyla 1.057, 0.740, 0.871 ve 0.618 ölçek faktörleri kullanılarak dört enerji terimi (elektrostatik ( $E_{ele}$ ), polarizasyon ( $E_{pol}$ ), dispersiyon ( $E_{disp}$ ) ve değişim-itme ( $E_{rep}$ )) toplanarak bulunmaktadır [8-10]. Farklı kartezyen koordinatlarda bulunan enerji değerlerinin birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Elektrostatik enerji ( $E_{ele}$ ) değerlerinin toplam enerji değerlerini önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, hidrojen bağı etkileşimlerinin elektrostatik enerjiye katkı sağladığı bildirilmiştir. Bu yapıda da elektrostatik enerji, yapıdaki N-H...O ve O-H...O hidrojen bağları ve zayıf C-H... $\pi$  etkileşimlerinden etkilenmektedir.

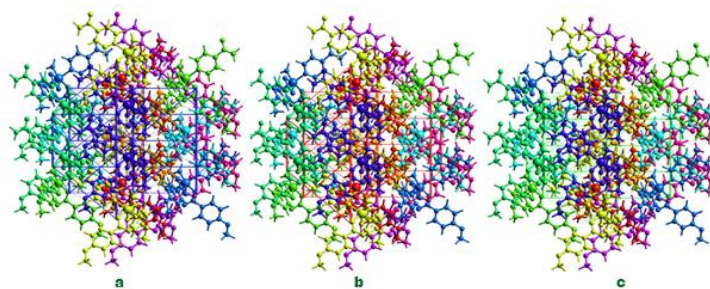
**Tablo 1.**

Kompleksin Etkileşim Enerjileri

N	Sympo	R	Elektron Yoğunluğu	$E_{ele}$	$E_{pol}$	$E_{dis}$	$E_{rep}$	$E_{tot}$
2	x, y, z	6.81	B3LYP/6-31G(d,p)	-112.5	-32.6	-83.8	127.5	-137.3

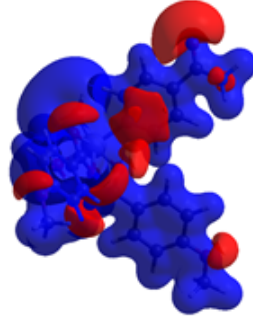


2	-x, y+1/2, -z	11.12	B3LYP/6-31G(d,p)	-8.1	-3.9	-19.7	14.0	-19.9
2	-x, y+1/2, -z	14.26	B3LYP/6-31G(d,p)	-3.9	-1.4	-8.0	8.8	-6.7
2	x, y, z	10.71	B3LYP/6-31G(d,p)	-69.8	-17.6	-30.9	79.9	-64.5
2	-x, y+1/2, -z	14.43	B3LYP/6-31G(d,p)	-2.9	-0.9	-16.9	8.9	-12.9
2	x, y, z	8.27	B3LYP/6-31G(d,p)	-38.5	-19.6	-40.4	58.7	-54.2
2	x, y, z	10.71	B3LYP/6-31G(d,p)	-35.4	-9.7	-16.8	33.7	-38.5
2	-x, y+1/2, -z	10.52	B3LYP/6-31G(d,p)	-10.4	-3.7	-39.3	22.9	-33.9
2	-x, y+1/2, -z	14.71	B3LYP/6-31G(d,p)	2.5	-0.8	-2.6	0.2	-0.1
2	-x, y+1/2, -z	14.85	B3LYP/6-31G(d,p)	-4.7	-0.9	-11.4	8.6	-10.3
			Toplam	-283,7	-91,1	-269,8	363,2	-378,3
2	x, y, z	6.81	HF/3-21G	-130.7	-45.6	-83.8	101.7	-156.0
2	-x, y+1/2, -z	11.12	HF/3-21G	-8.8	-4.7	-19.7	10.5	-21.2
2	-x, y+1/2, -z	14.26	HF/3-21G	-2.4	-1.9	-8.0	6.2	-5.9
2	x, y, z	10.71	HF/3-21G	-70.5	-21.6	-30.9	64.9	-61.1
2	-x, y+1/2, -z	14.43	HF/3-21G	-3.6	-1.5	-16.9	6.8	-14.3
2	x, y, z	8.27	HF/3-21G	-41.5	-26.1	-40.4	45.4	-58.8
2	x, y, z	10.71	HF/3-21G	-42.8	-14.4	-16.8	24.7	-48.1
2	-x, y+1/2, -z	10.52	HF/3-21G	-10.3	-5.1	-39.3	18.4	-34.4
2	-x, y+1/2, -z	14.71	HF/3-21G	3.9	-1.2	-2.6	0.1	1.0
2	-x, y+1/2, -z	14.85	HF/3-21G	-4.9	-1.4	-11.4	6.4	-11.0
			Toplam	-311,6	-123,5	-269,8	285,1	-409,8



Şekil 6. Kristal yapıda toplam enerji (a), Coulomb enerjisi (b) ve dağılım enerjisi (b)'nin diagramları.

Kompleksin üç boyutlu Hirshfeld yüzeyinde elektrostatik potansiyel görünümü HF/STO-3G basis seti kullanarak  $-0.0500$  ila  $0.0500$  a.u aralığında çizilmiştir. Hidrojen bağı vericileri ve alıcıları, sırasıyla pozitif ve negatif potansiyelle karşılık gelen atomların etrafında mavi ve kırmızı bölgeler olarak görülmektedir (Şekil 7).



**Şekil 7.** Kompleksin üç boyutlu Hirshfeld yüzeyinde elektrostatik potansiyel görünümü

### Sonuç

Bu çalışmada, diaqua(izonikotinamid- $\kappa N^1$ )-(4-metoksibenzoato- $\kappa^2 O, O'$ )-(4-metoksibenzoato- $\kappa O$ )kobalt(II) kompleksinin yapısı karakterize edilmiş ve kompleksin Hirshfeld yüzeyleri ile moleküllerarası etkileşimleri incelenmiştir. Hirshfeld Yüzey Analizi sonuçlarına göre kristal yapıya H...H, H...O/O...H, H...C/C...H, C...O/O...C, C...N/N...C, C...C ve H...N/N...H etkileşimleri katkıda bulunmaktadır. H ... H etkileşimleri kristal paketlemeye en fazla katkıyı sağlar. H...O/O...H etkileşimleri de ikinci en önemli katkıyı sağlar ve bu durum kristal yapıdaki hidrojen bağlarının varlığını desteklemektedir. Buna ek olarak, bu, daha önce tek kristal X ışını kırınımı ile elde edilen, N — H ... O hidrojen bağlarının kristal paketteki üç boyutlu ağların kararlılığına katkısını doğrulamaktadır. Şekil indeksinde görülen bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin kompleksin kristal yapısındaki benzen ve piridin halkaları arasındaki  $\pi$ -istifleme etkileşimlerinin varlığını desteklemektedir. Sonuç olarak tek kristal X-ışını analizi ile Hishfeld yüzey analizinden elde edilen sonuçların birbirini doğrulamaktadır. Kompleksin referans molekülünün CrystalExplorer (CE) programının 12 farklı modelinden elde edilen polarizasyon ( $E_{pol}$ ), dispersiyon ( $E_{dis}$ ) ve değişim-itme ( $E_{rep}$ ) enerjileri B3LYP/6-31G(d,p) temel setinde sırasıyla -283,7; -91,1; -269,8 ve 363,2 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değerler HF/3-21G temel setinde ise -311,6; -123,5; -269,8 ve 285,1 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Her iki temel sette de değişim itme enerji değeri aynıdır. Toplam enerji değerleri ise B3LYP/6-31G(d,p) ve HF/3-21G temel setlerinde sırasıyla -378,3 kJ / mol ve -409,8 kJ / mol olarak belirlenmiş olup literatür ile uyumlu olarak tüm kartezyen koordinatlarda elektrostatik enerjinin toplam enerjiye katkısı çok büyüktür.

### Kaynaklar

- [1] Öztürkkan F.E., Sertçelik M., Yüksek M., Necefoğlu H., Hökelek T. Hirshfeld Surface Analysis and Interactions Energy Calculations of Metal (II) 4-Cyanobenzoate with Nicotinamide / N,N'-Diethylnicotinamide Complexes. Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry. 2021; 8(1): 125-136.
- [2] Hökelek T., Süzen Y., Tercan B., Tenlik E., Necefoglu H. Diaqua-(isonicotinamide- $\kappa N1$ )(4-methoxybenzoato- $\kappa 2O, O'$ )(4-methoxybenzoato- $\kappa O$ )cobalt(II). Acta Cryst. 2010; E66: m784-m785.
- [3] Turner M. J., McKinnon J. J., Wolff S. K., Grimwood D. J., Spackman P. R., Jayatilaka D., Spackman M. A. CrystalExplorer17 (2017). University of Western Australia.
- [4] Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. Theoret Chim Acta. 1977;44(2):129-38.
- [5] Spackman M.A., Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis. CrystEngComm. 2009;11(1):19-32.
- [6] McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. Chem Commun. 2007;(37):3814.
- [7] Tenlik E. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. 2011.

- [8] Mackenzie C.F., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A. *CrystalExplorer* model energies and energy frameworks: extension to metal coordination compounds, organic salts, solvates and open-shell systems. *IUCrJ*. 2017;4(5):575-87.
- [9] Etse K.S., Lamela LC., Zaragoza G., Pirotte B. Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface and interaction energies analysis of 5-methyl-1,3-bis(3-nitrobenzyl)pyrimidine-2,4(1H,3H)-dione. *Eur J Chem*. 2020;11(2):91-9.
- [10] Madan Kumar S. 3D energy frameworks of dimethylbenzophenone tetramorphs. *Heliyon*. 2019;5(2):e01209.

**Spectroscopic and Thermal characterization and determination of intermolecular interactions and interactions energy by CrystalExplorer Program of Diaqua-(isonicotinamide- $\kappa N^1$ )-(4-methoxybenzoato- $\kappa^2 O, O'$ )-(4-methoxybenzoato- $\kappa O$ )cobalt(II) complex**

**Summary**

In this study, structure of diaqua(isonicotinamide- $\kappa N^1$ )-(4-methoxybenzoato- $\kappa^2 O, O'$ )-(4-methoxybenzoato- $\kappa O$ )cobalt(II) complex, crystal structure was previously determined, characterized by elemental analysis, FT-IR Spectra, TGA/DTA and its dnorm map, shape index and curvedness map were determined by using Hirshfeld surface analysis via CrystalExplorer Program Version 17.5. Also, using the obtained two-dimensional fingerprint graphics, intermolecular interaction percentages were determined. The presence of O — H... O and N — H... O hydrogen bonds in the structure has been confirmed by the presence of H... O / O... H and H... N / N... H interactions. Weak C-H...  $\pi$  and  $\pi$ - $\pi$  interactions arising from the interaction between benzene and pyridine rings in the structure were supported by both the 20.1% H... C / C... H interactions determined by the two-dimensional fingerprint graphics, and the presence of adjacent red and blue triangles in the shape index. The intermolecular interaction energies of the complexes were calculated using CE-HF/3-21G and CE-B3LYP/6-31G (d,p) energy models that involved in CrystalExplorer (CE) program.

**Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) 4-METOKSİBENZOATLARIN PİRİDİN 3-KARBOKSAMİD LİGANDLI KOMPLEKSLERİNİN MOLEKÜLLER ARASI ETKİLEŞİMLERİNİN HİRSHFELD YÜZEY ANALİZİ İLE BELİRLENMESİ**

*Mustafa Sertçelik<sup>1</sup>, Füreya Elif Öztürkkan<sup>1</sup>, Hacali Necefoğlu<sup>2</sup>, Tuncer Hökelek<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Kafkas Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kars, Türkiye*

<sup>2</sup>*Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kars, Türkiye*

<sup>3</sup>*Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye*

**Özet**

Bu çalışmada, daha önce sentezlenmiş olan Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) 4-metoksibenzoatların piridin 3-karboksamid ligandlı komplekslerinin moleküller arası etkileşimleri Hirshfeld yüzey analizi ile incelenmiştir. Komplekslerin Hirshfeld yüzeylerindeki dnorm haritaları, şekil indeksleri, kavililik haritaları belirlenmiş ve moleküller arası etkileşim yüzdeleri belirlemek için iki boyutlu parmak izi grafikleri çizilmiştir. Elde edilen Hirshfeld yüzey analizi sonuçlarına göre, komplekslerin yapısında, H...H, H...O/O...H, H...C/C...H, C...C, H...N/N...H, C...O/O...C, O...O ve C...N/N...C moleküller arası etkileşimlerinin olduğu belirlenmiştir.

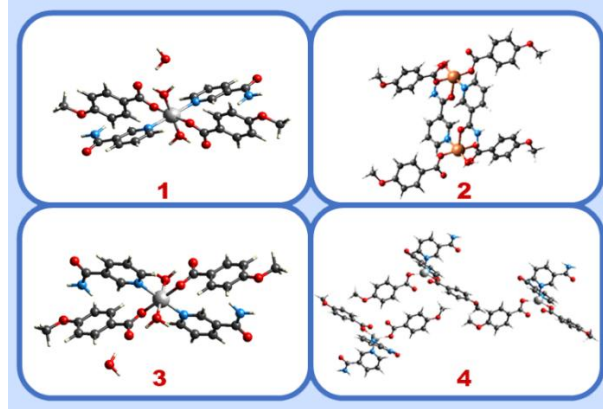
**Giriş**

Hirshfeld yüzeyi, kristalin elektron yoğunluğunu moleküler parçalara ayırarak, bir molekülün kristal içinde bulunduğu alanı tanımlayarak ortaya çıkar. Hirshfeld yüzeylerinin belirlenmesiyle çeşitli moleküller arası temas türlerinin kristal paketlemeye katkıları kantitatif olarak belirlemek mümkündür. Hirshfeld yüzeyleri belirlenen kristal yapılar karşılaştırılırken benzerlikleri ve farklılıkları belirlemek mümkündür [1]. Bu çalışmada Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) 4-metoksibenzoatların piridin 3-karboksamid içeren komplekslerinin moleküller arası etkileşimleri Hirshfeld yüzey analizi ile belirlenmiş ve bu etkileşim türleri birbiri ile kıyaslanmıştır.

Anahtar Kelimeler: 4-metoksibenzoik asit, izonikotinamid, Hirshfeld yüzey analizi, geçiş metal kompleksi

### Materyal ve Metot

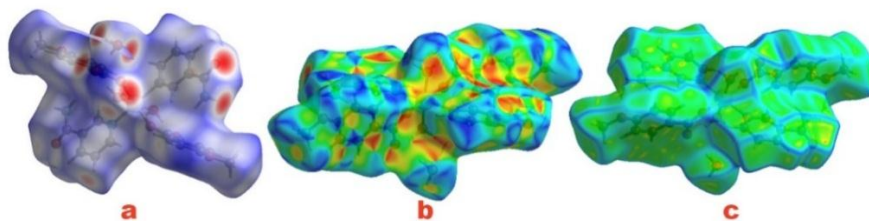
Çalışmada daha önce kristal yapısı karakterize edilmiş olan, diaquabis(4-metoksibenzoato- $\kappa O^I$ )bis(nikotinamid- $\kappa N^I$ )kobalt(II) dihidrat (**1**) [2], di- $\mu$ -nikotinamid- $\kappa^2 O:N^I$ ;  $\kappa 2N^I:O$ -bis-[akuabis(4-metoksibenzoato- $\kappa O$ )bakır(II)] (**2**) [3], diaquabis(4-metoksibenzoato- $\kappa O^I$ )bis(nikotinamid- $\kappa N^I$ )nikel(II) dihidrat (**3**) [4] ve bis(4-metoksibenzoato)- $\kappa^2 O,O'$ ;  $\kappa O$ -bis-(nikotinamid- $\kappa N^I$ )çinko(II) (**4**) [5] (Şekil 1) kompleksinin moleküller arası etkileşimleri CrystalExplorer 17.5 programı [6] yardımıyla Hirshfeld yüzeyi analizi [7, 8] yapılarak belirlenmiştir. Hirshfeld yüzeyi, dnorm ve kavislilik haritaları ve şekil indeksi [6, 9] ve 2D parmak izi grafikleri [8] bileşiklerin kristalografik bilgi dosyası (CIF) kullanılarak elde edilmiştir.



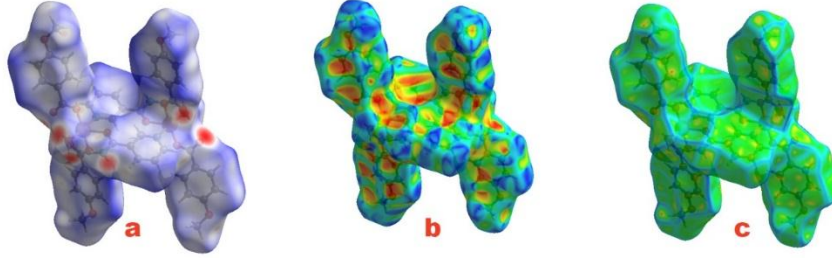
Şekil 1. Komplekslerin kristal yapıları

### Bulgular ve Tartışma

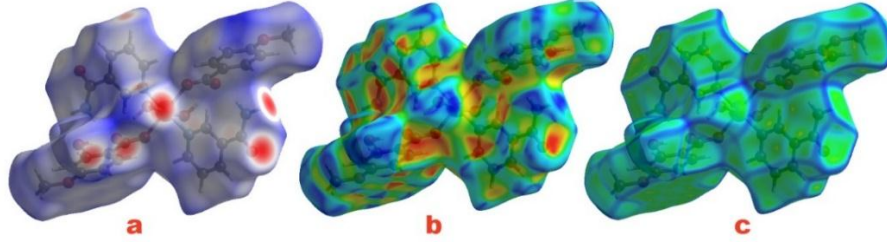
Şekil 2a, 3a, 4a ve 5a'da kompleksin  $d_{norm}$  haritasında Van der Waals yarıçapından daha kısa veya daha uzun mesafeler sırasıyla kırmızı ve mavi yüzeyler olarak görülmektedir. Beyaz yüzeyler ise Van der Waals yarıçaplarının toplamına eşit olan mesafeleri temsil etmektedir. Komplekslerin  $d_{norm}$  haritasında, üç boyutlu Hirshfeld yüzeyleri, -0,6841-1,4709 (Kompleks **1**), -0,7449-1,5404 (Kompleks **2**), -0,6841-1,4709 (Kompleks **3**) ve -0,5405-1,5135 (Kompleks **4**) a.u aralığında belirlenmiştir [8]. Şekil 2b, 3b, 4b ve 5b'de şekil indeksi haritaları görülmektedir. Komplekslerin yapısındaki benzen ve piridin halkalarının varlığından kaynaklanan C-H... $\pi$  etkileşimleri ve  $\pi$ - $\pi$  istiflemelerinin bitişik kırmızı ve mavi üçgenler şeklinde görülmektedir [8]. Şekil 2c, 3c, 4c ve 5c'de kavislilik haritasında büyük yeşil bölgelerin kısmi düz şekli  $\pi$ - $\pi$  istifleme etkileşimlerini doğrulamaktadır.



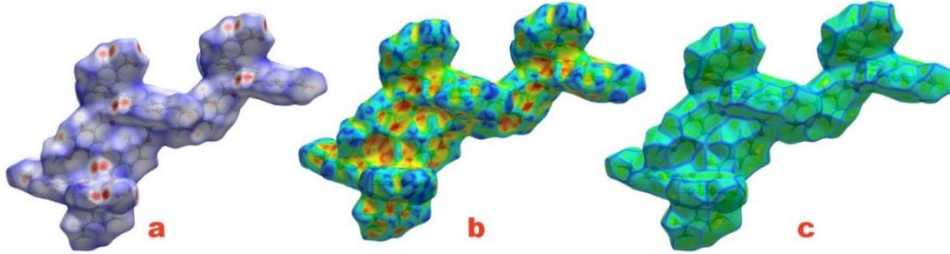
Şekil 2. 1 Kompleksinin  $d_{norm}$  haritası (a), şekil indeksi (b) ve kavislilik haritası (c).



Şekil 3. 2 Kompleksinin  $d_{norm}$  haritası (a), şekil indeksi (b) ve kavislilik haritası (c).

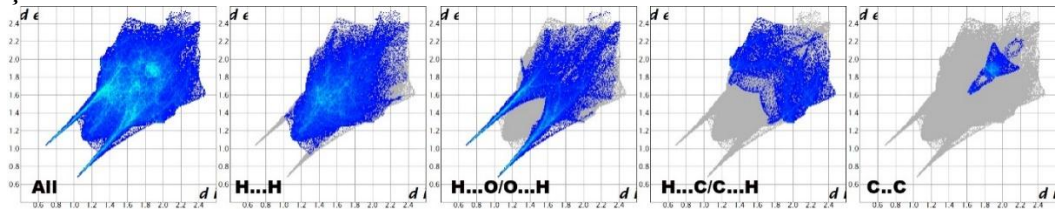


Şekil 4. 3 kompleksinin  $d_{norm}$  haritası (a), şekil indeksi (b) ve kavislilik haritası (c).

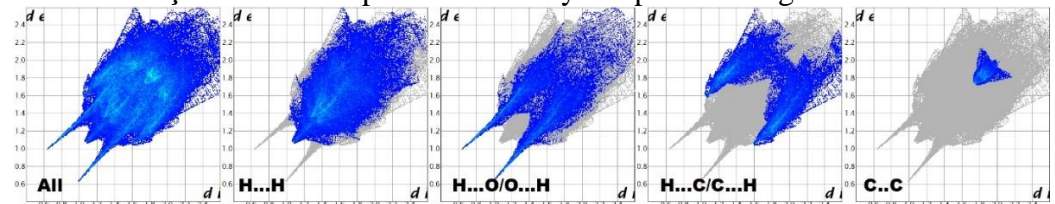


Şekil 5. 4 kompleksinin  $d_{norm}$  haritası (a), şekil indeksi (b) ve kavislilik haritası (c).

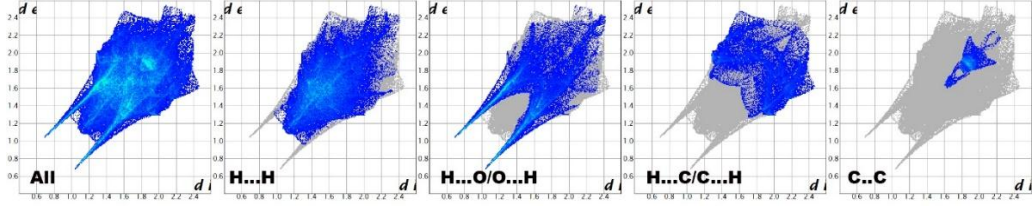
1, 2, 3 ve 4 kompleksleri için tüm moleküllerarası etkileşimlerin iki boyutlu parmak izi grafikleri Şekil 6-9'da verilmiştir ve bu etkileşim yüzdelerinin dağılımı Şekil 10'da verilmiştir. Komplekslerin 2B parmak izi grafiklerinde en baskın etkileşimler sırasıyla H...H, H...O/O...H ve H...C/C...H şeklindedir. Moleküler yüzeydeki hidrojen bolluğu H...H etkileşimlerinin baskın olmasının nedenidir. H...O/O...H etkileşimleri en önemli ikinci etkileşimdir ve bu komplekslerin yapısındaki O—H...O hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. C-H... $\pi$  etkileşimleri ve  $\pi$ — $\pi$  istiflemelerinden kaynaklanan H...C/C...H etkileşimleri kompleks 1, 2, 3 ve 4 için sırasıyla % 16, % 24, % 16 ve % 19'lük oranları ile yapıya en önemli üçüncü katkıyı sağlamaktadır. Metal atomu ile diğer atomlar arasında herhangi bir etkileşime tespit edilmemiştir. Tüm yapılarda ayrıca C...C, H...N/N...H, C...O/O...C, C...N/N...C ve O...O gibi katkıları düşük düzeyde kalan ihmal edilebilir etkileşimler bulunurken 4 no'lu komplekste bunlara ek olarak N...O/O...N etkileşimleri tespit edilmiştir.



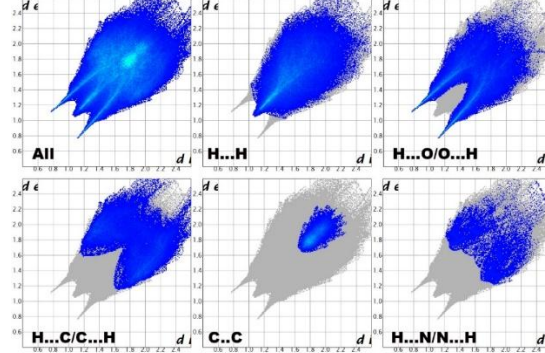
Şekil 6. 1 Kompleksinin iki boyutlu parmak izi grafikleri



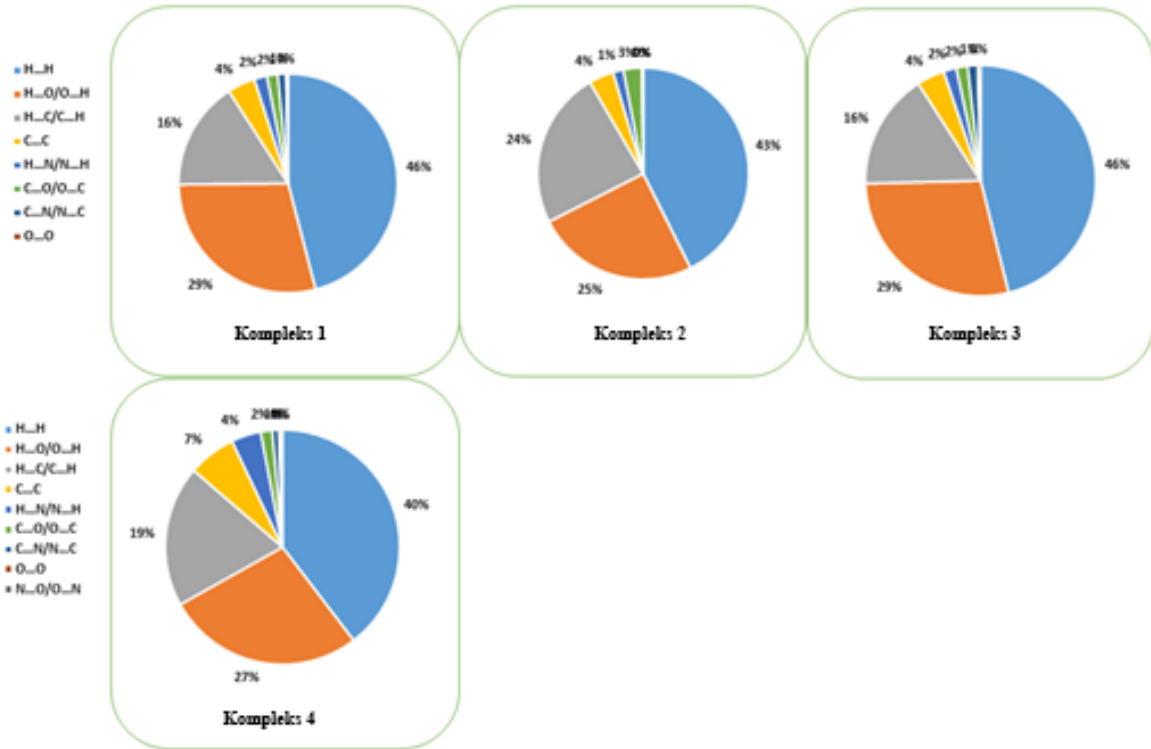
Şekil 7. 2 kompleksinin iki boyutlu parmak izi grafikleri



Şekil 8. 3 kompleksinin iki boyutlu parmak izi grafikleri



Şekil 9. 4 kompleksinin iki boyutlu parmak izi grafikleri



Şekil 10. 1-4 kompleksleri için moleküller arası etkileşim yüzdeleri.

## Sonuç

Bu çalışmada, metal(II) 4-metoksibenzoatın piridin 3-karboksamid içeren dört kompleksinin Hirshfeld yüzeyleri belirlenmiş ve moleküllerarası etkileşimleri incelenmiştir. İki boyutlu parmak izi grafiklerine göre sonuçlarına göre, H...H H... O / O... H, H... C / C... H, C...C, H...N/N...H, C...O/O...C, C...N/N...C ve O...O etkileşimleri, tüm komplekslerin Hirshfeld yüzeyinde bulunmaktadır. H ... H etkileşimleri, komplekslerin kristal yapısına önemli bir katkı sağlar. Yapıdaki hidrojen bağlarından kaynaklanan H ... O / O ... H ve H... N / N... H etkileşimleri ayrıca komplekslerin moleküller arası etkileşimlerine önemli bir katkı sağlamaktadır. Komplekslerin şekil indeksinde, kristal yapılarıdaki benzen ve piridin halkaları arasındaki zayıf C-H...  $\pi$  ve  $\pi$  -  $\pi$  istifleme etkileşimleri, bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin

varlığı desteklenmektedir. Eşyapılı **1** ve **3** no'lu komplekslerinin moleküllerarası etkileşim yüzdeleri aynı ve yapıları farklı olan **2** ve **4** nolu komplekslerinkinden farklıdır. Sonuç olarak tek kristal X-ışını analizi ve Hirshfeld yüzey analizinden elde edilen sonuçların birbirini desteklemektedir.

### **Teşekkür**

Katkılarından dolayı Erdinç Tenlik'e teşekkür ederiz.

### **Kaynaklar**

- [1] Öztürkkan F.E., Sertçelik M., Yüksek M., Necefoglu H., Hökelek T. Hirshfeld Surface Analysis and Interactions Energy Calculations of Metal (II) 4-Cyanobenzoate with Nicotinamide / N,N'-Diethylnicotinamide Complexes. Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry. 2021; 8(1): 125-136.
- [2] Hökelek T., Dal H., Tercan B., Tenlik E. and Necefoglu H. Diaquabis(4-methoxybenzoato-κO1)bis(nicotinamide-κN1)cobalt(II) dihydrate. Acta Cryst. 2010; E66: m910-m911.
- [3] Hökelek T., Süzen Y., Tercan B., Tenlik E., Necefoglu H. Di-μ-nicotinamide-κ2O:N1; κ2N1:O-bis-[aquabis(4-methoxybenzoato-κO)copper(II)]. Acta Cryst. 2010; E66: m807-m808.
- [4] Hökelek T., Dal H., Tercan B., Tenlik E., Necefoglu H., Diaquabis(4-methoxybenzoato-κ O)bis(nicotinamide- κN1)nickel(II) dihydrate. Acta Cryst. 2010; E66; m891-m892.
- [5] Hökelek T., Saka G., Tercan B., Tenlik E., Necefoglu H., Bis(4-methoxybenzoato)-κ2O,O'; κO-bis-(nicotinamide-κN1)zinc(II). Acta Cryst. 2010; E66: m1135-m1136.
- [6] Turner M. J., McKinnon J. J., Wolff S. K., Grimwood D. J., Spackman P. R., Jayatilaka D., Spackman M. A. CrystalExplorer17 (2017). University of Western Australia.
- [7] Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. Theoret Chim Acta. 1977;44(2):129-38.
- [8] Spackman M.A., Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis. CrystEngComm. 2009;11(1):19-32.
- [9] McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. Chem Commun. 2007;(37):3814.

Determination of Intermolecular Interactions By Hirshfeld Surface Analysis of Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) 4-Methoxybenzoates with Pyridine 3-Carboxamide Ligand Complexes

### **Summary**

In this study, intermolecular interactions of Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) 4-methoxybenzoates with pyridine3-carboxamide complexes were investigated by using Hirshfeld surface analysis. The  $d_{norm}$  maps, shape indexes, curvedness maps on the Hirshfeld surfaces of the complexes were determined and two-dimensional fingerprint graphics were drawn to determine the intermolecular interaction percentages. According to the obtained Hirshfeld surface analysis results, there are H... H, H... O / O... H, H... C / C... H, C... C, H... N / N... H, C... O / O... C, O... O and C... N / N... C intermolecular interactions in structures of complexes.

# 2,4,6-TRİMETİLBENZOATIN Co(II) VE Mn(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

Hacali NECEFOĞLU<sup>1</sup>, Mustafa SERTÇELİK<sup>2</sup>, Füreye Elif ÖZTÜRKKAN<sup>2</sup>, Safiye ÖZKAYA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kafkas Üniversitesi, Kimya Bölümü, 36100 Kars, Türkiye

<sup>2</sup>Kafkas Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 36100 Kars, Türkiye  
[alinecef@hotmail.com](mailto:alinecef@hotmail.com)

## Özet

Bu çalışmada 2,4,6-trimetilbenzoatın Co(II) ve Mn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları elementel analiz ve FT-IR ve UV spektroskopisi kullanılarak tayin edilmiştir. Ayrıca komplekslerin termik davranışları TGA/DTA metodu ile incelenmiştir.

## Giriş

Karboksilik asitler, karboksilat oksijen atomları üzerinden koordine olarak metal kompleksleri oluşturmaktadır. Geçiş metal kompleksleri ziraat, biyoloji, tıp ve diğer alanlarda oldukça geniş kullanılmaktadır [1]. 2,4,6-Trimetilbenzoik asitin metal komplekslerinin antibakteriyel ve antifungal özellikleri bilinmektedir [2-4]. Geniş kullanım alanına sahip 2,4,6-trimetilbenzoik asit'ten çeşitli polimerlerin sentezinde de istifade edilmektedir [5, 6]. Bu çalışmada 2,4,6-trimetilbenzoik asitin Co(II) ve Mn(II) metalleriyle iki kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin spektroskopik karakterizasyonları yapılmıştır ve termal kararlılıkları incelenmiştir.

## Sentez

0,01 mol 2,4,6-trimetilbenzoik asit, 0,01 mol sodyum bikarbonatın sudaki çözeltisi ile 60 °C'de, karbondioksit ortamdan tamamen uzaklaşmaya kadar, karıştırılarak sodyum 2,4,6-trimetilbenzoat çözeltileri eldesi edildi. 0,005 mol MeSO<sub>4</sub> (Co ve Mn) tuzları 50 mL suda çözüldü ve metal(II) sülfat çözeltileri üzerine sodyum 2,4,6-trimetilbenzoat çözeltileri ilave edildi ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzülerek saf su ile yıkandı.

## Sonuçlar

Elde edilen komplekslerin elementel analiz ve FT-IR ve UV spektroskopisi ve termik sonuçları aşağıda sırasıyla verilmektedir.

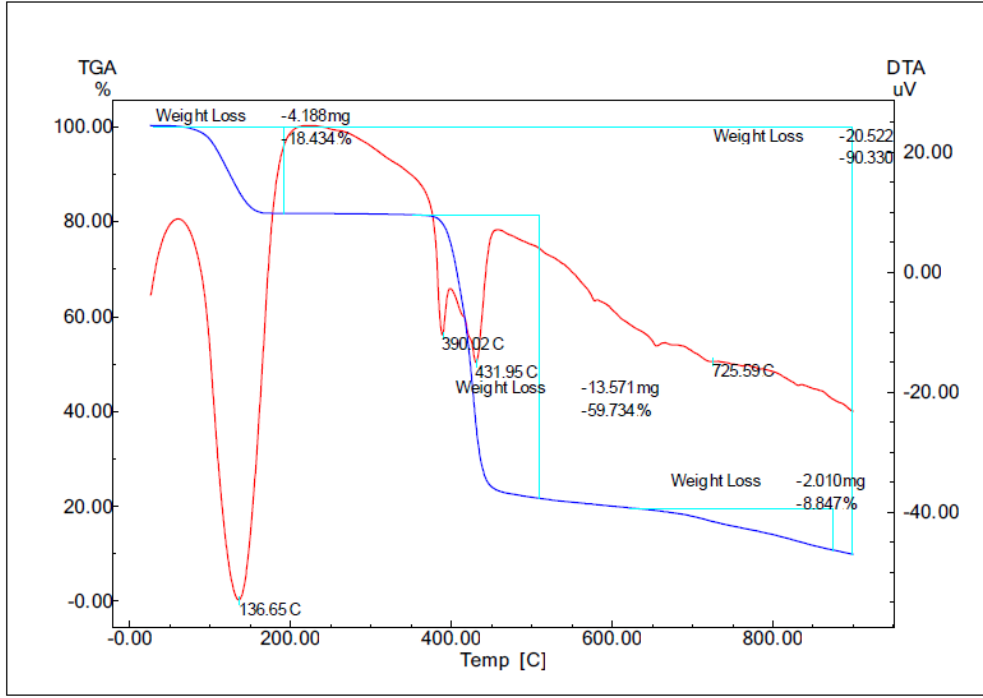
{[Co(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**1**) kompleksi için; Deneysel (%): C, 50,58; H, 6,31 Teorik (%): C, 50,53; H, 6,78. FT - IR spektrumları (cm<sup>-1</sup>): ν(OH) 3624, ν(COO)<sub>as</sub> 1612, ν(COO-)<sub>s</sub> 1534, Δν(COO) 134, ν(C-H)<sub>aromatik halka</sub> 3209, ν(C=O) 1698, ν(M-O) 615 cm<sup>-1</sup>.  
{[Mn(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (**2**) kompleksi için; Deneysel (%): C, 53,83; H, 5,77. Teorik (%): C, 50,95; H, 6,84. FT - IR spektrumları (cm<sup>-1</sup>): ν(OH) 3634, ν(COO)<sub>as</sub> 1604, ν(COO-)<sub>s</sub> 1530, Δν(COO) 129, ν(C-H)<sub>aromatik halka</sub> 3189, ν(C=O) 1700, ν(M-O) 608 cm<sup>-1</sup>.

Komplekslerin UV spektrumları incelendiğinde, **1** no'lu Co(II) kompleksinde 398, 520, 730 nm üç bant görülürken ve **2** no'lu Mn(II) kompleksinde 297, 395, 730 nm'de üç bant görülmektedir. Bu absorpsiyon bantları metal atomunun d elektronlarındaki d-d geçişinden kaynaklanmaktadır [7].

**1** kompleksinin DTG eğrisinde 136, 390, 431, 725 °C (endotermik) maksimum sıcaklığa denk gelen üç bozunma basamağı görülmektedir (Şekil 1). İlk basamakta kompleksten su molekülleri ayrılmıştır (deneysel %18,34 - teorik %19,10). Susuz kompleks 150-380 °C aralığında dayanıklı olup, bu sıcaklıktan sonra organik kısmının bozunmaya

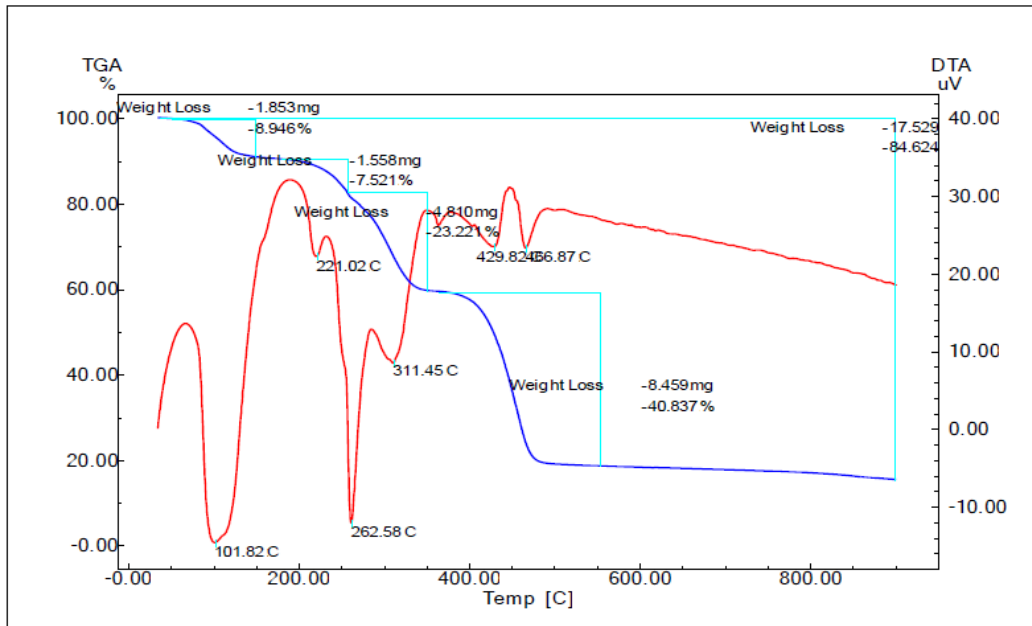


başladığı görülmüştür (390 ve 492 °C’da iki maksimum pik) (deneysel %68,58 - teorik %69,07). Kompleksten geriye CoO kaldığı düşünülmektedir.



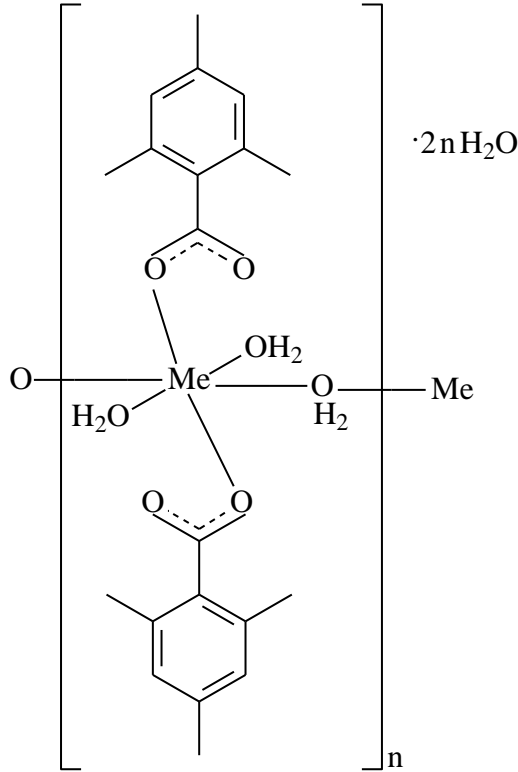
Şekil 1.1 kompleksinin TG – DTA eğrileri

2 kompleksinin DTG eğrisinde 101, 221, 311, 466 °C (endotermik) maksimum sıcaklığa denk gelen dört bozunma basamağı görülmektedir (Şekil 2). İlk adımda kompleks üç mol suyunu (deneysel %8,94 - teorik %10,18), ikinci adımda kalan iki mol suyunu kaybetmiştir (deneysel %7,52 - teorik %7,63). Susuz Co(II) kompleksinden farklı olarak susuz Mn(II) kompleksi daha dayanıksız olup, 250 °C’den itibaren bozulmaya başlamıştır. 250-325 °C aralığında kompleks bir mol TMB (deneysel %23,22 - teorik %34,83) ve 375-500 °C aralığında kalan bir mol TMB’yı (deneysel %40,22 - teorik %34,83) kaybetmiştir. Kompleksten geriye MnO kaldığı hesaplanmıştır (deneysel %18,18 - teorik %18,44).



## Şekil 2. 2 kompleksinin TG – DTA eğrileri

Sentezlenen her iki madde eş yapılı olup metale monodentat bağlanmış iki 2,4,6-trimetilbenzoat anyonu içermektedir. TMB anyonu monodentat ligand gibi davranır. Eksen yönünde Me(II) atomları köprü su molekülüyle bağlanırken, temel düzlemdeki Me(II) atomu iki su molekülü ve iki TMB anyonları üzerinden koordine olmaktadır. Her bir  $Me^{+2}$  katyonu etrafında hafif bozulmuş oktahedral koordine çevresi ve eksen boyunca uzanan polimerik zincirler oluşturmaktadır (Şekil 3).



Şekil 3.  $[Me(C_{10}H_{12}O_2)_2(H_2O)_3] \cdot 2nH_2O$  komplekslerinin yapısı [8]  
(Me = Co, Mn)

### Kaynaklar

- [1] Feyizoğlu A., Türkyılmaz M., Altun Ö. T.Ü. Bilimsel Araştırma Merkezi, 3, 1, 2002.
- [2] Indrani M., Ramasubramanian R., Fronczek F.R., Vasanthacharya N.Y., Kumaresan S. Journal of Molecular Structure, 931(1–3), p. 35-44, 2009
- [3] Karabacak M., Bilgili S., Atac A., Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 134, 598-607, 2015.
- [4] Indrani M., Ramasubramanian R., Kumaresan S., Kang S.K., Chen M., Du M. Polyhedron, 27(18), 3593-3600, 2008.
- [5]. Lui C., Hong J. Chemical Bonding., 4, 176, 2002.
- [6]. Xu G., Xu J., Liao L., Zhou Y. Zang Y. Chemical Industry and Engineering Progress, 26, 430, 2007.
- [7] Tanabe Y., Sugano S. Journal of the Physical Society of Japan, 9(5), 753-766, 1954.
- [8] Hökelek T., Akduran N., Özkaya S., Necefoğlu H. Acta Crystallographica Section E, E73, 708-712, 2017.

## SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of Co(II) and Mn(II) 2,4,6-TRIMETHYLBENZOATE COMPLEXES

## Summary

In this study, Co(II) and Mn(II) complexes of 2,4,6-trimethylbenzoic acid have been synthesized. Structures of the synthesized complexes were determined using elemental analysis and FT-IR and UV-Vis spectroscopy. Thermal behaviors of complexes were investigated by TGA / DTA method.

## DƏNİZ SUYUNUN NEFT KARBOHİDROGENLƏRİNDƏN BIOTƏMİZLƏNMƏSİNDƏ MIKROORQANİZM ASSOSİYALARININ ROLU

*Qəhrəmanova K.R., Məmmədova P.Ş., Musayeva M.Ə.*

*AMEA Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı*

**Açar sözlər:** karbohidrogenoksidləşdirici mikroorqanizmlər, neftlə çirklənmə, mikroorqanizm-destruktur, biotəmizlənmə

**Key words:** hydrocarbon-oxidizing microorganisms, oil pollution, microorganisms- destructors, biological purification

**Ключевые слова:** углеводородокисляющие микроорганизмы, нефтяное загрязнение, микроорганизмы-деструкторы, биоочистка

### Xülasə:

Ətraf mühidə müxtəlif növ üzvi çirkləndiricilərin yayılması bütün biosferdə arzuolunmaz dəyişikliklərə səbəb olur. Pollyutantlarla mübarizədə mikroorqanizmlərin rolu danılmazdır, hətta bəzən ətraf mühitin təmizlənməsində ən perspektivli və ekoloji təhlükəsiz üsul hesab edilir. Çirklənmələrin təmizlənməsi prosesinin effektivliyi bir sıra amillərdən, o cümlədən mikroorqanizm-destruktorun düzgün seçilməsindən, optimal mühitin və şəraitin yaradılmasından asılıdır.

Təbii sistemdə ən dinamik element sudur. Məhz buna görə də səth sularının çirklənməsinin əsas səbəbi həm bütövlükdə ekologiyanın vəziyyətinə, həm də konkret fito - və aqrosenozlara əhəmiyyətli təsir göstərən spesifik maddələrin axıdılmasıdır. Su anbarlarının neft məhsulları ilə çirklənməsi üzvi maddələrin oksidləşməsinə sərf olunan su oksigeni ehtiyatlarının tükənməsinə gətirib çıxarır. Suyun səthində neft təbəqəsinin olması su hövzələrinin öz-özünə təmizlənmə qabiliyyətini kəskin azaldır, çünki bu təbəqə atmosfer oksigeninin suya daxil olmasına mane olur. Belə halda su hövzələrində anaerob şərait yaranır ki, bu da suda zərərli maddələrin miqdarının artmasına gətirib çıxarır.

Texnogen çirklənmə nəticəsində su və torpaq ekosistemlərində neft məhsullarının yığılma sürəti onların təbii biodeqradasiyasını çox qabaqlayır. Təmizləmə prosesini sürətləndirmək üçün mikrob icmalarının və müxtəlif biokimyəvi imkanları olan orqanizmlərin daxil olduğu biosenozların bioloji ehtiyatlarından istifadə etmək zərurət yaradır [1, səh.3-5]. Səth sularının neft çirklənməsindən təmizlənməsi fiziki, kimyəvi və bioloji amillərin təsiri altında baş verir. Lakin, ilk ikisinin hesabına, neft və neft məhsullarının tərkibində yalnız qismən dəyişikliklər baş verir, tam destruksiya müşahidə olunmur. Su hövzələrinin özünütəmizləmə prosesində aparıcı yer bioloji amillərə məxsusdur ki, onların arasında nkarbohidrogenoksidləşdirici mikroorqanizmlər həlledici rol oynayır. Onların fəaliyyəti sayəsində neft sadə birləşmələrə çevrilir, yeni üzvi maddənin yığılması və onun sonradan su anbarlarında karbon dövriyyəsinə daxil edilməsi baş verir. Bu, tərkibində karbohidrogen oksidləşdirici mikroorqanizmlərin ştammları olan preparatların istifadəsi ilə bioloji təmizləmə metoduna əsaslanır [2, səh.4].

Hazırda əsasını neft və neft məhsullarını utilizə edə bilən mikroorqanizmlər təşkil edən çoxlu sayda preparatlar məlumdur. Bioloji üsullar ilk növbədə ekoloji təmizlik və

təhlükəsizlik, həmçinin təmizlənən obyektlərin fiziki və kimyəvi tərkibinin minimal pozulması kimi bir sıra üstünlüklərə malikdir. Eyni zamanda, bioloji təmizləmə texnologiyalarının əksəriyyəti ucuz və çox zəhmət tələb edən deyil. Lakin, biokimyəvi metodların təmizləmə sürəti və dərinliyi neft məhsullarının aşağı konsentrasiyalarında azalır.

Bu işin məqsədi neft və neft məhsullarının utilizasiyasına qadir və dəniz suyunun özünü təmizləmə prosesini sürətləndirən mikroorqanizmlərin aktiv ştammlarını axtarmaq, həmçinin iki və daha çox aktiv mikroorqanizm-destruktor qarışığının neft karbohidrogenlərini oksidləşdirmək qabiliyyətini öyrənmək idi.

Tədqiqat obyekti olaraq Bakı buxtasının sahilyanı zonasından, o cümlədən Bibi-Heybət yatağının yaxınlığından dəniz suyu nümunələri götürülmüşdür. Mikroorqanizm kulturalarının seleksiyası ənənəvi üsulla aparılmışdır. Kümülativ (təmiz) mikroorqanizm kulturası əldə etmək üçün qida mühitindən, neftlə çirklənmiş dəniz suyundan və xam neftdən istifadə edilmişdir. Karbohidrogenoksidləşdirici mikroorqanizmlərin ayrılması üçün aşağıdakı tərkibli Mills mineral mühitindən istifadə olunmuşdur: (q/l): NaCl- 24,0; MgSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O-1,0 ; KCl- 0,7; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-2,0; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-3,0; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-1,0; aqar-aqar-20. Karbohidrogen mənbəyi olaraq xam neft (1 q) götürülmüşdür.

Neftlə çirklənmiş dəniz suyundan seçilmiş mikroorqanizmlərin karbohidrogenləri parçalamaq qabiliyyəti təcrübədən çıxan neftin ekstraksiyası üsulu ilə, neftin miqdarının azalması və nəticədə neft destruksiyasının dərəcəsini təyin etməklə müəyyən edilmişdir. Nəticədə neftlə çirklənmiş dəniz suyundan müxtəlif növ mikroorqanizmlərin aktiv ştammları alınmış, onların utilizasiya qabiliyyəti yoxlanılmışdır. Bəzi mikroorqanizm-destruktorların neft karbohidrogenlərini parçalamaq dərəcəsi 70-85% təşkil etmişdir. [3, səh.113].Eyni zamanda, neftlə çirklənmiş dəniz suyunun təmizlənməsində perspektiv mikrob assosiasiyasının yaradılması üçün karbohidrogenləri mənimsəmə qabiliyyəti ayrı-ayrılıqda yoxlanmış mikroorqanizm ştammlarının qarışığı da tədqiq edilmişdir. Təcrübələrin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, biodeqradasiyanın effektivini artırmaq üçün iki və daha çox mikroorqanizmlərdən ibarət kultura qarışığından istifadə etmək daha məqsədə uyğundur.

Mikroorqanizm assosiasiyalarının neft karbohidrogenlərini parçalamaq qabiliyyəti tədqiq olunarkən müəyyən olunmuşdur ki, (1K+4K)-79%, (1K+7K)-88%, (9K+10K)-68%, (4K+7K)-66% və (1K+10K)-54% mikroorqanizm assosiasiyaları neft və neft məhsullarının effektiv destruktorları hesab edilə bilər. Bəzi hallarda ayrı-ayrılıqda mikroorqanizm kulturalarının destruksiya qabiliyyəti fərdi halda daha yüksək nəticə vermişdir. İşin nəticələrinə əsasən, belə qeyd etmək olar ki, yüksək utilizasiya qabiliyyəti olan həm mikroorqanizm assosiasiyalarından, həm də fərdi kultura ştammlarından neftlə çirklənmiş dəniz suyunun biotəmizlənməsində gələcəkdə nəzərdə tutulan biopreparatların tərkibində istifadə oluna bilər.

## **THE ROLE OF MICROORGANISM ASSOCIATIONS IN BIO-PURIFICATION OF PETROLEUM HYDROCARBONS OF SEA WATER**

*Kakhramanova K.R., Mamedova P.Sh., Musayeva M.E.*

### **Summary**

The spread of various types of organic pollutants in the environment leads to undesirable changes throughout the biosphere. The role of microorganisms in the fight against pollutants is undeniable; it is even sometimes considered the most promising and environmentally friendly method of cleaning the environment. The effectiveness of the process of cleaning contaminants depends on a number of factors, including the correct choice of a microorganism-destroyer, the creation of an optimal environment and conditions.

## **РОЛЬ АССОЦИАЦИЙ МИКРООРГАНИЗМОВ В БИООЧИСТКЕ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ МОРСКОЙ ВОДЫ**

*Кахраманова К.Р., Мамедова П.Ш., Мусаева М.Э.*

**Резюме:**

Распространение различных видов органических загрязнителей в окружающей среде приводит к нежелательным изменениям во всей биосфере. Роль микроорганизмов в борьбе с поллютантами неоспорима, ее даже иногда считают самым перспективным и экологически безопасным методом очистки окружающей среды. Эффективность процесса очистки загрязнений зависит от ряда факторов, в том числе от правильного выбора микроорганизма-разрушителя, создания оптимальной среды и условий.

**Ədəbiyyat**

1. Бухгалтер Б.Л. Очистка сточных вод от нефтепродуктов с помощью иммобилизованных микроорганизмов/ автореферата // 2003, с. 3-5
2. Смагина Н. А. Искусственные биосистемы для очистки воды от нефтяных углеводов / автореферат // 2010, с.4
3. Кахраманова К.Р. Мамедова П.Ш., Османова С.Ф. Оценка численности микроорганизмов в образцах нефтезагрязненных вод прибрежной зоны Каспийского моря/ Научный-практический журнал «Юный исследователь» Баку 2019, с.112-113

**РЕДУКТОРНОЕ МАСЛО ДЛЯ ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ УЗЛОВ ТРЕНИЯ ЗУБЧАТЫХ ПЕРЕДАЧ ПРОМЫШЛЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

*Фарзалиев В.М., Мусаева Б.И., Новоторжина Н.Н., Исмаилова Г.Г., Сафарова М.Р., Мустафаева Е.С.*

*Институт химии присадок им. акад. А.М.Кулиева Национальной Академии наук  
Азербайджана, г. Баку  
E-mail: [aki05@mail.ru](mailto:aki05@mail.ru)*

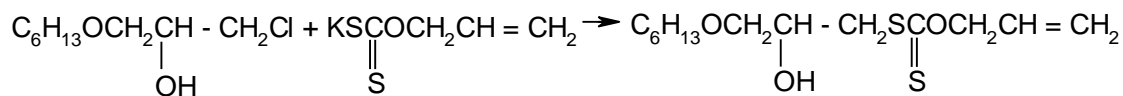
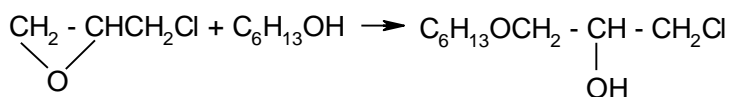
Современные смазочные масла представляют собой сложные композиции базовых масел и присадок, которые обеспечивают нужные эксплуатационные свойства. Введение присадок в смазочные масла эффективно уменьшает трение и износ зубчатых передач и других элементов промышленного оборудования. Создание более рациональных конструкций элементов промышленного оборудования приводит к повышению требований на качества смазочных масел.

Разработка новых эффективных редукторных масел для смазывания тяжелонагруженных зубчатых передач работающих при высоких нагрузках и температурах актуальна.

Нами было разработано редукторное масло ИТД на основе Бакинского масла И-40А. Масла марки ИТД содержат присадки, улучшающие антиокислительные, противозадирные, противоизносные, антикоррозионные и антиржавейные свойства.

В качестве противозадирной присадки использовался β-гидрокси-γ-гексилоксипропиловый эфир аллилксантогеновой кислоты.

β-гидрокси-γ-гексилоксипропиловый эфир был получен взаимодействием β-гидрокси-γ-гексилоксипропилхлорида с аллилксантогенатом калия. Исходный β-гидрокси-γ-гексилоксипропилхлорида был синтезирован по известной методике взаимодействием эпихлоргидрина с гексильным спиртом по схеме:



Полученный β-гидрокси-γ-гексилоксипропиловый эфир аллилксантогеновой кислоты представляет собой жидкость соломенного цвета, хорошо растворимая в органических растворителях, смазочных маслах и нерастворимая в воде.

Физико-химические константы и элементный состав его следующий:

$n_D^{20}$  – 1,5220;  $d_4^{20}$  – 1,0707;  $MR_D$  – 83,17 (найд.);  $MR_D$  – 83,15 (выч.)

Элементный состав:  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}_2$

Найдено, %: С– 53,8; Н– 8,01; S– 21,20

Вычислено, %: С– 53,42; Н– 8,21; S– 21,91

В качестве антиокислительной присадки была использована присадка ДФ-11 – диалкилдитиофосфат цинка. Эта присадка обладает и противоизносными и антикоррозионными свойствами.

В качестве актиржавейной присадки использовались присадка С-150 – коллоидная дисперсия карбоната и гидрата кальция стабилизированная сульфатом кальция.

В качестве антипенной присадки – ПМС-200А.

Для исследований были составлены ряд смазочных композиций присадок противозадирной –β-гидрокси-γ-гексилоксипропиловый эфир аллилксантогеновой кислоты, противоизносной, антиокислительной и антикоррозионной – ДФ-11, антиржавейной – С-150 и антипенной – ПМС-200А на основе масла И-40А из Бакинских нефтей и исследованы их эксплуатационные свойства.

Результаты исследований показали их эффективность в качестве редуكتورного масла ИРп-40 для смазывания тяжело нагруженных зубчатых передач промышленного оборудования работающего при высоких нагрузках.

**Forma 2.**

### Konfransda iştirak üçün bildiriş

Soyadı, adı, atasının adı	<b>Musayeva Bella İskəndər qızı</b>		
İş yeri	<b>AMEA akad. Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu</b>		
Vəzifəsi, elmi adı, dərəcəsi	<b>Aparıcı elmi işçi, k.ü.f.d., dosent</b>		
Ünvan	<b>Az 1029, Bakı ş., Böyükşor şosesi, 2062-ci kvartal</b>		
Telefon	<b>514-96-12, Fax: 514-96-10</b>		
E-mail ünvanı	<b>aki05@mail.ru</b>		
Məqalənin adı	<b>РЕДУКТОРНОЕ МАСЛО ДЛЯ ТЯЖЕЛОНАГРУЖЕННЫХ УЗЛОВ ТРЕНИЯ ЗУБЧАТЫХ ПЕРЕДАЧ ПРОМЫШЛЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ</b>		
Məruzə üçün tələb olunan texniki vəsaitin işarə ilə qeyd olunması	–	–	–
Açar sözlər	<b>присадки,</b>	<b>редукторное</b>	<b>масло, смазочное</b>

## KÜKÜRD VƏ AZOT TƏRKİBLİ MADDƏLƏRİN BIOSİD AŞQAR KİMİ TƏDQIQI

*Mustafayev N.P., Novotrojina N.N., Hacıyeva İ.B., Səfərova M.R., Abbasova M.T., Qəhrəmanova Q.A.,*

*AMEA akad. A.M.Quliyev Adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı ş.  
E-mail: [aki05@mail.ru](mailto:aki05@mail.ru)*

Yüksək keyfiyyətli aşqarların yaradılması neft kimyasının ən aktual məsələlərindən biridir. Hal-hazırda yağların aşqarsız istifadəsi mümkün deyil.

Tətbiq sahəsindən asılı olaraq, yağların tərkibinə yeyilmə, siyirmə, korroziya, oksidləşməyə qarşı və s. aşqarlar qatılır.

Qeyd etmək lazımdır ki, yağlar saxlanma və daşınma zamanı nisbətən yüksək temperatur və rütubətdə mikroorqanizmlər tərəfindən mənfi dəyişikliklərə məruz qalır, yəni onların fiziki-kimyəvi və istismar xassələri korlanır. Buna görə də, bu proseslərin qarşısını alan biosid aşqarların yaradılması hal-hazırda çox vacib məsələlərdən biridir.

Ədəbiyyatda kükürd və azot üzvi birləşmələrin bir çox nümayəndələrinin biosid təsirə malik olması qeyd edilmişdir [1, 2]. Odur ki, molekulunda kükürd və azotla yanaşı oksigen də əmələ gətirdiyi funksional qruplar olan yeni maddələrin neft məhsulları tərkibində biosid aşqar kimi təsir göstərə biləcəyini gözləmək təbii idi.

Sintez edilmiş maddələrin bakteriya və göbələklərə qarşı aşqar kimi təsiri onların həllolma qabiliyyətlərinə uyğun olaraq, mineral (M-10) və sintetik (PEE) yağlarının tərkibində tədqiq edilmişdir (**cədvəl 1**).

### Cədvəl 1.

N-Alkoksimetilkarbamoilmetilksantogenatların M-10 yağı tərkibində antimikrob xassələri

№	Kimyəvi birləşmənin formulu	Biosidin M-10 yağında qatılığı, %	Mikroorqanizmlərin məhv olma zonasının diametri, sm	
			Bakteriya: Pseudomonas aeruginosa	Göbələk: Aspergillus niger
1.	M-10 baza yağı	+	+	+
2.	$C_4H_9OC(S)CH_2\overset{\parallel}{O}CNHCH_2OC_4H_9$	1.0	+	2.9 – 3.0
3.	$C_4H_9OC(S)CH_2\overset{\parallel}{O}CNHCH_2OCH_2OC_4H_9$	1.0	+	1.8 – 2.0
4.	ω-Nitrostirol (etalon)	1.0	+	1.5

Cədvəldən göründüyü kimi N-alkoksi- və N-alliloksimetilkarbamoilmetilksantogenatlar etalon kimi götürülmüş M-10 yağı tərkibində bakterisid təsirə malik deyil, lakin bu maddələr güclü funqisid (göbələkləri məhv etmək) təsirinə malikdir və bu cəhətdən etalondan üstündür.

Mineral yağda həll olmayan maddələr mikroorqanizmlərin asanlıqla çoxaldığı sintetik yağ tərkibində tədqiq edilmişdir. aslınmış nəticələr cədvəl 2-də etalon kimi götürülmüş 8-oksixinolinun sınaq nəticələri ilə müqayisə edilmişdir.

**Cədvəl 2.**

Asetilkarbamoilmetilksantogenatların sintetik yağ (PEE) tərkibində antimikrob xassələri

№	Kimyəvi birləşmənin formulu	Biosidin sintetik yağda qatılığı, %	Mikroorqanizmlərin məhvolma zonasının diametri, sm	
			Bakteriya: Pseudomonas aeruginosa	Göbələk: Aspergillus niger
1.	Sintetik yağ	–	+	+
2.	$C_4H_9OC(=O)SCH_2CNH_2$	1.0	+	3.5
3.	$C_2H_5OC(=O)SCH_2CNHC(=O)CH_3$	1.0	2.9	3.3
4.	$C_4H_9OC(=O)SCH_2CNHC(=O)CH_3$	1.0	3.4	4.2
	8-Oksixinolin (etalon)	1.0	+	2.9

Sınaqdan çıxarılan maddələri funqisid kimi öz aralarında müqayisə etdikdə N-asetilkarbamoilmetilbutilksantogenatın göbələklərə qarşı da ən yüksək effektə malik olduğu görünür.

Cədvəldən göründüyü kimi göbələklərə qarşı N-asetilkarbamoilmetilbutilksantogenat ən yüksək məhvedici təsir göstərir.

Nəticədə qeyd etmək olar ki, sintez edilmiş maddələr biosid xassələrə malikdir və onlardan yağların tərkibində biosid kimi istifadə etmək olar.

### Ədəbiyyat

1. В.М. Фарзалиев, М.Т. Аббасова, З.К. Солтанова, Г.Б. Бабаева, Н.П. Ладохина. Химическое строение и антимикробные свойства биоцидов для смазочно-охлаждающих жидкостей . АзХим Журн. НАНА № 4, 2008 г., стр. 20-28.
2. П.Ш.Мамедова, Э.Р.Бабаев, И.М.Эйвазова, О.Ю.Полетаева, Э.М.Мовсумзаде, Г.Ю.Колчина. Исследование антиокислительных и антимикробных свойств серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов//Нефтехимия, 2016, № 4, стр.27-31.

### **C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> XLORKARBOHİDROGENLƏRİN KATALİTİK OKSİDLƏŞMƏ REAKSIYALARININ KİNETİK MODELİNİN TƏRTİBİ**

**Salahlı A.M., Məlikova I.H., Əfəndi A.C., Əliyeva A.M., Fərəcov H.M., İsmailova T.Ə., Nəbiyeva M.F.**

Azərbaycan Milli EA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu; AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr., 113. e-mail: [iradam@rambler.ru](mailto:iradam@rambler.ru)

**Açar sözlər:** xlorkarbohidrogenlər, katalizator, kinetik model, oksidləşmə, katalitik sistemlər.



**Keywords:** chlorohydrocarbons, catalyst, kinetic model, oxidation, catalytic systems.

**Ключевые слова:** хлоруглеводороды, катализатор, кинетическая модель, окисление, каталитические системы.

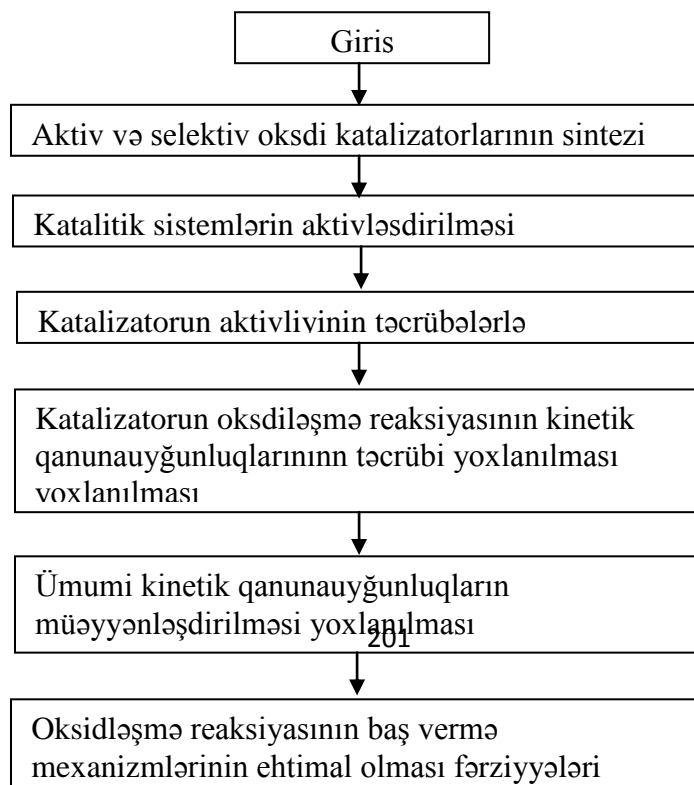
Təcrübə nəticələri əsasında xlorlu karbohidrogenlərin C1-C2-nin katalitik oksidləşmə reaksiyalarının kinetik modeli və reaktorun optimal növü müəyyən edilmişdir. Təklif olunan mexanizmlər əsasında kinetik tənliklərin ayrılması, kinetik modelin parametrlərinin hesablanması göstərilir.

Karbohidrogenlərin və onların xlorlu törəmələrinin karbon turşuları, anhidridləri və xlorlu analoqlarına heterogen katalitik oksidləşməsi proseslərinin tədqiqinə həsr olunmuş elmi ədəbiyyatların analizindən görünür ki, bu proseslər əsasən  $Al_2O_3$  və  $SiO_2$  daşıyıcıları üzərinə çökdürülmüş vanadium, molibden, fosfor, stibium, kobalt oksidlərinin iştirakı ilə həyata keçirilir.

$C_1-C_2$  xlorkarbohidrogenlərin heterogen katalitik oksidləşməsinin optimal layihələşdirilməsi üçün təklif olunan metodika problemin ardıcılıqla həll edilməsini nəzərdə tutur. Xlorkarbohidrogenlərin oksidləşməsi prosesinin katalizatorun “tərpənməz” və “qaynar” layında tədqiqi, xlorkarbohidrogenlərin oksidləşməsi üçün katalitik sistemlərin aktivliyinin sabit və qeyr stasionar rejimdə tədqiqi, oksidləşmə reaksiyasının mexanizmi və kinetik modelinin nəzəri əsaslandırılması, kinetik model və təcrübi nəticələr əsasında reaktorun optimal tipinin müəyyənəşdirilməsi, texnoloji prosesin əsas hissəsi olan reaktorun riyazi modelinin tərtib edilməsi xlorkarbohidrogenlərin oksidləşmə prosesinin iqtisadi optimallaşdırılmasının aparılmasıdır.

Kimyəvi texnoloji proseslərin layihələşdirilməsi və idarə edilməsi üçün vacib olan prosesin riyazi modelinin tərtib olunmasında əsas həlledici və mərkəzi yerləridən birini proseslərin kinetik modeli tutur. Proseslərin kinetik modelinin tərtib edilməsi isə öz növbəsində kimyəvi reaksiyaların kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqinin təcrübi nəticələrinə əsaslanan reaksiyanın mexanizmlərindən irəli gəlir. Kinetik model elmi ədəbiyyatdan məlum karbohidrogenlərin və onların xlorlu törəmələrinin heterogen katalitik oksidləşmə reaksiyalarının təklif olunan mexanizmlərinə [1-6] və xlorkarbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyalarının nəticələrinə əsaslanaraq tədqiq edilmişdir. Qeyd edək ki, təklif olunan mexanizmlərə əsaslanan kinetik tənliklərin diskriminasiyası, kinetik modelin parametrlərinin hesablanması ədəbiyyatdan məlum üsullara əsaslanmışdır.

Xlorkarbohidrogenlərin heterogen-katalitik oksidləşmə reaksiyalarının riyazi modelinin tərtibi aşağıdakı sxem üzrə həyata keçirilir.



**Şəkil 1.** Xlorkarbohidrogenlərin oksidləşmə reaksiyasının kinetik modelinin tərtibinin blok sxemi.

Qeyd edək ki, xlorkarbohidrogenlərin oksidi katalizator üzərində qaz fazada heterogen katalitik oksidləşmə reaksiyalarının mexanizmləri Lenqmyür-Xinşelvud kinetik modeli əsasında aparılmışdır. Alınmış təcrübi nəticələr və analiz edilən ədəbiyyat məlumatlarına əsaslanaraq, oksidləşmə reaksiyalarının əsas məhsulları monoxlormalein anhidridi və dixlormalein anhidridinin əmələ gəlmə sürətləri ehtimal olunan kinetik modeli ilə hesablanıla bilər:

$$\frac{dx}{dt} = y(\bar{x}\bar{\theta})$$

Burada  $\bar{x}$  - prosesin idarə olunan parametrlərinin vektoru,  $\bar{\theta}$  – təklif olunan kinetik modelin qiymətləndirilmə parametrlərinin vektorudur.

Aparılan hesablamaların nəticələri göstərilmişdir ki, təctübi nəticələri daha dəqiq əks etdirən kinetik model fərziyyələr əsasında irəli sürülmüş mexanizm əsasında tərtib edilmişdir. Odur ki, kinetik modelin əsasında Mat Lab proqramı ilə üç temperaturu, yəni 693, 713, və 733 K üçün kinetik tənliklərin parametrlərini tapmışıq. Burada tapılmış və hesablanmış qiymətlər üst-üstə düşür. Qatılıqların hesablanmış qiymətləri həmin tənliklər sistemindən Kutta-Meyerson və Runqe-Kutta metodu ilə tapılmışdır və alınmış parametrlərin qiymətlərifunksiyanın minimallaşdırılması üçün ilkin olaraq götürülmüşdür.

$$F = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{Y_{ij}^t - Y_{ij}^N}{Y_{ij}^t} \right)$$

$$F(K_1, \dots, K_{12})_1 = \sum_{k=1}^{12} [C_{ip}(K_1, \dots, K_{1,2}) - C_{ij}]^2$$

Burada,  $C_{ij}(K_1, \dots, K_{12})$   $i=1 \div 2$  minimallaşdırma Paul metodu əsasında aparılaraq alınmış sürət sabitlərini Arrrenius tənliyində yerinə qoyaraq  $\ln K_0$  və aktivləşmə enerjisinin qiymətlərini hesablamışıq.

Model əsasında C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> xlorkarbohidrogenlər V-P-O/SiO<sub>2</sub> katalizatorunun “qaynar” layında oksidləşmə reaksiyalarının mexanizminin kinetic tənlikləri və sürət sabitləri, modelin parametrləri hesablanaraq cədvəl 1 və 2də verilmişdir.

**Cədvəl 1.**

C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> xlorkarbohidrogenlərin DXMA-ya oksidləşmə prosesinin kinetik modelinin parametrləri və sürət sabitləri

	693K	713K	733K	lnK <sub>0</sub>	E. kC/mol
K <sub>1</sub>	0,4214	0,4054	0,3201	-7,8406	43,62
K <sub>-1</sub>	0,7033·10 <sup>-9</sup>	0,6810·10 <sup>-8</sup>	0,6043·10 <sup>-7</sup>	-5,1301	27,18
K <sub>2</sub>	4,82	5,1303	5,92	13,1073	94,51
K <sub>3</sub>	73,60	70,42	65,6	-1,454	25,80
K <sub>-3</sub>	0,5102·10 <sup>-9</sup>	0,4204·10 <sup>-8</sup>	0,3801·10 <sup>-7</sup>	-3,21	32,57
K <sub>4</sub>	1,60	1,84	2,203	4,70	57,21
K <sub>5</sub>	1,25·10 <sup>-3</sup>	3,76·10 <sup>-3</sup>	5,82·10 <sup>-3</sup>	3,87	67,01
K <sub>6</sub>	1,01·10 <sup>-6</sup>	0,85·10 <sup>-6</sup>	0,64·10 <sup>-6</sup>	-12,16	21,24
K <sub>7</sub>	68,17	66,43	60,18	-4,03	18,81
K <sub>-7</sub>	0,46·10 <sup>-10</sup>	0,85·10 <sup>-9</sup>	0,24·10 <sup>-8</sup>	-5,4873	22,35
K <sub>8</sub>	70,33	66,14	60,76	-3,64	18,31
K <sub>-8</sub>	1,2·10 <sup>-8</sup>	1,01·10 <sup>-8</sup>	0,84·10 <sup>-7</sup>	-3,96	20,62
K <sub>9</sub>	3,71	3,91	4,13	12,14	54,27
K <sub>10</sub>	0,48	0,41	0,30	-4,03	26,01
K <sub>11</sub>	57,12	50,13	42,17	-4,27	23,78
K <sub>-11</sub>	52,37	46,22	41,09	-1,92	16,04
K <sub>12</sub>	1,102	1,92	2,78	0,43	65,33

**Cədvəl 2.**

C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> xlorkarbohidrogenlərin MXMA-ya oksidləşmə prosesinin kinetic modelinin parametrləri və sürət sabitləri

	693K	713K	733K	lnK <sub>0</sub>	E. kC/mol
K <sub>1</sub>	0.3861	0.3712	0.3142	-6.4731	32.45
K <sub>-1</sub>	0.6742·10 <sup>-10</sup>	0.6240·10 <sup>-9</sup>	0.5036·10 <sup>-8</sup>	-5.4873	28.06
K <sub>2</sub>	5.4623	5.8751	7.0221	14.3221	96.34
K <sub>3</sub>	74.2702	68.7254	64.3104	1.0436	27.02
K <sub>-3</sub>	0.4823·10 <sup>-9</sup>	0.4062·10 <sup>-8</sup>	0.261·10 <sup>-7</sup>	-3.1435	36.78
K <sub>4</sub>	1.5245	1.6113	2.1402	4.3768	58.43
K <sub>5</sub>	0.1024·10 <sup>-4</sup>	0.56·10 <sup>-4</sup>	0.632·10 <sup>-4</sup>	2.89	70.19
K <sub>6</sub>	0.091·10 <sup>-7</sup>	0.041·10 <sup>-7</sup>	0.018·10 <sup>-7</sup>	-14.41	23.54
K <sub>7</sub>	71.2024	65.423	61.671	-3.172	19.22
K <sub>-7</sub>	0.23·10 <sup>-10</sup>	0.56·10 <sup>-9</sup>	0.12·10 <sup>-8</sup>	-2.01	20.46
K <sub>8</sub>	62.13610	58.71210	56.410	-2.45	21.36
K <sub>-8</sub>	10.21·10 <sup>-9</sup>	9.43·10 <sup>-7</sup>	7.45·10 <sup>-6</sup>	-4.02	20.71
K <sub>9</sub>	33.56	38.42	41.76	13.84	80.68
K <sub>10</sub>	4.1·10 <sup>-2</sup>	3.2·10 <sup>-2</sup>	2.8·10 <sup>-2</sup>	4.25	26.93
K <sub>11</sub>	52.12	46.38	42.82	-5.32	24.02
K <sub>-11</sub>	54.21	57.01	62.36	-1.21	15.27
K <sub>12</sub>	29.37	42.38	68.70	+11.20	68.74

Beləliklə, alınmış nəticələr əsasında belə nəticəyə gəlmək olar ki, yoxladığımız hipotezlərdən birinin irəli sürülən mexanizmini əsas kimi qəbul etmək olar. Bu mexanizm əsasında hər bir xlorkarbohidrogenlər üçün konkret kinetik tənliklər çıxarılır.

## NƏTİCƏ

Nəzəri əsaslandırılmış kinetik model və təcrübi nəticələr əsasında xlorkarbohidrogenlərin katalitik oksidləşməsi prosesi üçün optimal reaktor tipi seçilmişdir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Меликова И.Г., Эфендиев А.Дж., Манафов М.Р., Шахтактинский Т.Н. Модель процесса каталитического окисления трихлорбутенов //Азерб.хим.журн. 2002, №4, с. 22
2. Siquin G., Petit C., Libs S., Hindermann J.P., Kiennemann A. Catalytic destruction of chlorinated C1 volatile organic compounds (CVOCs) reactivity, oxidation and hydrolysis mechanisms // Applied Catalysis B: Environmental Volume 27, Issue 2, 17 July 2000, Pages 105-115
3. Məlikova İ.H., Əfəndi A.C., Salehli N.F., Fərəcov H.M., Şahtaxtinski T.N. Trixlorbutenlərin hetrogen-katalitik oksidləşmə proseslərinin riyazi modeli və optimal layihələndirilməsi //Азерб.хим.журн. 2004, №1, с. 18-26.
4. Qiu-Yan Chen, Na Li, Meng-Fei Luo, Ji-Qing Lu. Catalytic oxidation of dichloromethane over Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // Applied Catalysis B: Environmental, 2012, V. 127, p. 159-166.
5. Розовский А.Д. //Кинетика и катализ. 1970, №1, Т.62, с. 357
6. Fernando Mariño , Claude Descorme , Daniel Duprez //Journal Applied Catalysis B: Environmental. 2004. Т. 54. С. 59–66

### **РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРОКАРБОГИДРОГЕНОВ C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>**

*Салахлы А.М., Меликова И.Г., Эфенди А.Дж., Алиева А.М., Фараджев Г.М.,  
Исмаилова Т.А., Набиева М.Ф.*

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Нагиева  
Национальной Академии Наук Азербайджана, Az1143, Баку 143, пр. Г.Джавида, 113.  
e-mail: [iradam@rambler.ru](mailto:iradam@rambler.ru)*

На основании экспериментальных результатов разработана кинетическая модель реакций каталитического окисления хлорированных углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> и определен оптимальный тип реактора. Описана процедура составления кинетических уравнений на основе предложенных механизмов и расчет параметров кинетической модели.

### **DEVELOPMENT OF A KINETIC MODEL OF CATALYTIC OXIDATION OF CHLOROCARBOHYDROGENS C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>**

*Salahli A.M., Melikova I.G., Efendi A.J., Aliyeva A.M., Farajov G.M.,  
İsmailova T.A., Nabiyeva M.F.*

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiyev of the  
National Academy of Sciences of Azerbaijan, Az1143, Baku 143, H. Javid Ave., 113.  
e-mail: [iradam@rambler.ru](mailto:iradam@rambler.ru)*

On the basis of the experimental results, the kinetic model of the reactions of catalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> and the optimal type of the reactor were determined. The separation of kinetic equations on the basis of the proposed mechanisms is shown, the calculation of the parameters of the kinetic model.

## ПРОИЗВОДНЫЕ N-2-КАРБАМИЛГУАНИДИНСУЛЬФАМИДОВ – СИНТОНЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЕТАРИЛСУЛЬФАМИДОВ

*Мамедова С.И., Ладыхина Н.П., Аббасова Ш. Б., Аскерова К.Т., Алиев Е.Ю.*

*Институт химии присадок им.А.М.Кулиева Национальной АН Азербайджана.  
[alximikseva@mail.ru](mailto:alximikseva@mail.ru)*

**Açar sözlər:** sulfamidlər, karbamilquanidin, heterosikllər, asetilaseton, bakterisid

**Key words:** sulfonamides, carbamylguanidine, heterocycles, acetylacetone, bactericide

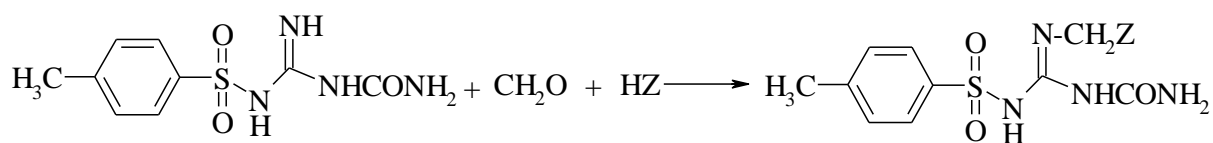
**Ключевые слова:** сульфамиды, карбамилгуанидин, гетероциклы, бактерицид

**Исследована** трехкомпонентная реакция N-2-карбамилгуанидин сульфамидов с аминсоединениями в присутствии формальдегида. Синтезированные соединения содержат активную метиленовую группу, присоединенную с обеих сторон к аминным группам. Поэтому они, как диполярные соединения, легко присоединяются к диполярофилам, образуя пириимидины. Синтезированные соединения обладают высокой антибактериальной активностью.

Среди гетероциклических соединений, вещества, содержащие сульфамидные группы, зарекомендовали себя не только как потенциальные лекарственные препараты, но и как пестициды, фунгициды, бактерициды, обладающие высокой биологической активностью. Среды производных сульфамидов гуанидинсульфамиды по высокой антибактериальной эффективности занимают особое место. Они применяются для лечения и дезинфекции под названием «сульгин».

Ранее нами были получены N-замещенные метиленактивные сульфамиды трехкомпонентной конденсацией арилсульфамидов с соединениями, содержащими активный водород, в присутствии формальдегида [1]. При исследовании реакции сульфонамидов с соединениями, содержащими сульфгидрильные и аминогруппы, в присутствии параформа и бензальдегида обнаружено, что выходы метиленсульфонамидов зависят от природы и строения исходных продуктов [2]. Найдено, что, несмотря на наличие в составе карбамилгуанидина трех активных аминогрупп, образуются только моноссульфамиды. Исследования некоторых производных сульфонил-N-карбамилгуанидинсульфамидов показали их высокие антикоррозионные и трибологические свойства в смазочных маслах и смазках, а также антимикробную активность [3]. Исследована реакция гетероциклизации сульфамидов, содержащих гуанидин, карбонилгуанидин и N-ацетонитрил-содержащих гидразинсульфамидов с полярофилами. Синтезированные соединения показали высокую антимикробную активность [4].

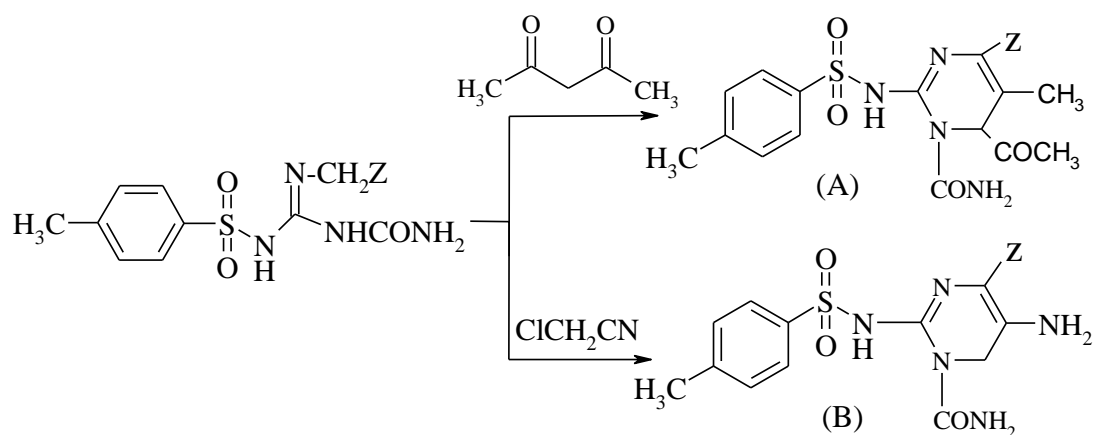
Учитывая ценные свойства гуанидинпроизводных, проведены широкие исследования по синтезу и изучению функциональных производных карбамилгуанидинсульфамидов. Нами при исследовании реакции с соединениями, содержащими карбамилгуанидин и аминогруппы, в присутствии параформа обнаружено, что выходы метиленкарбамилгуанидинсульфамидов зависят от природы и строения исходных продуктов. Выходы конечных продуктов составляют 57-89 % :



Z=NHCONHC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (I); NHCSNH<sub>2</sub> (II); HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)O (III); NH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(IV)

Синтезированные соединения (I-IV), благодаря содержанию 1,3-диполярной группы, могут быть синтонами для синтеза гетарилсульфамидов. Влияние карбамильной группы на реакцию не было изучено.

Соединения (I, II) с диполярофилами легко образуют различные гетеросистемы. Реакция гетероциклизации проходит синхронно при кратковременном нагревании. N-метилден-(трет-бутилкарбамоид или тиокарбамоид)-4-метилфенилсульфонил-N-2-карбамилгуанидины с ацетилацетоном с хлорацетонитрилом образуют с высоким выходом замещенные пиримидинсульфамиды:



(A): Z=NHCONHC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (V); NHCSNH<sub>2</sub> (VI)  
 (B): Z=NHCONHC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (VII); NHCSNH<sub>2</sub> (VIII)

При исследовании реакции метилирования карбамилгуанидинов при участии морфолина и бензиламина обнаружен пониженный выход целевого продукта по сравнению с реакцией при участии других водородоактивных соединений. Это, по-видимому, связано с объемностью реакционного центра. По этой причине эти соединения не гетероциклизуются с полярофилами.

Таблица 1.

Физико-химические характеристики сульфамидов

Шифр соединения	Выход, %	T <sub>пл</sub> , °C	Брутто формула	Анализ, %	
				N	S
				найдено вычисл.	найдено вычисл.
1	2	3	4	5	6
I	83,70	318-320	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	<u>21,88</u> 20,80	<u>8,33</u> 8,40
II	89,60	209-212	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>24,42</u> 20,74	<u>18,60</u> 18,42
III	73,50	295-297	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S	<u>19,77</u> 19,40	<u>9,04</u> 8,97
IV	56,80	282-285	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	<u>19,39</u> 19,32	<u>8,86</u> 8,68
V	70,60	238-240	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> S	<u>18,14</u> 18,10	<u>6,91</u> 6,48
VI	82,30	159-161	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	<u>19,86</u> 19,77	<u>15,13</u> 15,06

VII	84,30	185-188	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> S	<u>23,27</u> 22,95	<u>7,60</u> 7,48
VIII	72,40	268-270	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>7</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	<u>25,92</u> 25,87	<u>8,47</u> 8,38

Предыдущие наши исследования [5] производных сульфамидов показали их высокие антимикробные свойства. Поэтому было проведено исследование синтезированных соединений в качестве бактерицидов. Соединение V, VI и VIII, содержащие пиримидиновый фрагмент, показали высокую эффективность против стафиликкока и брюшного тифа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мамедов С.А., Фарзалиев В.М., Ладохина Н.П. и др. // Азерб. хим. журн. 2013. № 4. с. 40.
2. Мамедов С.А., Алиева Л.С., Ладохина Н.П. и др. // Азерб. хим. журн. 2015. № 4. с. 98.
3. Мамедов С.А., Мамедова С.И., Ладохина Н.П. и др. // Нефтехимия 2014, Т.54, № 3, с.229
4. Мамедова С.И. // Журнал Universum: Химия и биология, 2019. № 5 (59). с.48
5. Фарзалиев В.М., Мамедов С.А., Шахгельдиева Л.М. и др. // Аз. хим. журн. 2001, № 2. с. 20-22

#### N-2-KARBAMILQUANIDINSULFAMIDLƏRİN TÖRƏMƏLƏRİ HETARİLSULFAMIDLƏRİN SINTEZİ ÜÇÜN SINTON KİMİ

*Məmmədova S.İ., Ladokhina N.P., Abbasova Ş.B., Əsgərova K.T., Əliyev E.Y.*

N-2-karbamilquanidinsulfamidlərin formaldehid iştirakı ilə amin birləşmələrlə üç komponentli reaksiyası tədqiq edilmişdir. Sintez edilmiş birləşmələr, hər iki tərəfdən amin qruplarına birləşmiş aktiv metilen qrupuna malikdir. Buna görə onlar dipolar birləşmələr olaraq asanlıqla dipolarofillərə birləşərək pirimidinlər əmələ gətirirlər. Sintez olunmuş birləşmələr yüksək antibakterial aktivliyə malikdir.

#### N-2-CARBAMYLGUANIDINESULPHAMIDE DERIVATIVES SINTONES FOR THE SYNTHESIS OF HETARYL SULFAMIDES

*Mammadova S.I., Ladokhina N.P., Abbasova Sh.B., Askerova K.T., Aliyev E.Y.*

The three-component reaction of N-2-carbamyguanidine sulfonamides with amino compounds in the presence of formaldehyde has been studied. The synthesized compounds contain an active methylene group attached on both sides to amine groups. Therefore, as dipolar compounds, they easily attach to dipolarophiles, forming pyrimidines. The synthesized compounds have high antibacterial activity.

#### DURULDUCU MADDƏLƏRİN ŞƏRABDA FENOL BİRLƏŞMƏLƏRİNİN MİQDARINA TƏSİRİ

*Ağayeva S.Q.*

*Azərbaycan Dövlət Aqrar Universiteti, Gəncə, Azərbaycan*

**Açar sözlər:** şirə, şərab, bulanma, dayanıqlıq, fenol birləşmələri, kimyəvi tərkib

**Key words:** juice, wine, turbidity, stability, phenolic compounds, chemical composition

**Ключевые слова:** сок, вино, помутнение, устойчивость, фенольные соединения, химический состав

Şərabda rast gəlinən bulanmalar onu doğuran səbəblərdən asılı olaraq üç qrupa bölünə bilər: bioloji, biokimyəvi, fiziki-kimyəvi.

Bioloji bulanmalar şərabda mikroorqanizmlərin –mayalar, mayayabənzər göbələklərin inkişafı ilə əlaqədardır.

Biokimyəvi bulanmalara fermentativ xarakterli bulanmalar (qonur kass) aid olub, şirədə və sonra da şərabda oksidləşdirici fermentlərin mövcudluğu ilə əlaqədardır.

Fiziki-kimyəvi bulanmaların meydana gəlməsində əsas rol zülallar, pektin və fenollu birləşmələr, kirəc, dekstranlar, dəmir fosfo oksidi (ağ kass) və dəmir oksidinin fenol maddələrlə birləşmələri (qara kass), mis sulfat (mis kassı), və nəhəyət üzvi turşuların duzları – turş kalium və kalsium tartrat, oksalat və selik turşusunun kalsium və maqnezium duzları oynayır.

Şərab nümunələrinin işlənməsi butulkaya doldurulan şərabın şəffaflığını müəyyən olunmuş təminatlı saxlanma müddətində təmin etməlidir.

Tədqiqatın məqsədişirə və şərabların işlənməsinin onların dayanıqlığına və keyfiyyətinə təsirinin öyrənilməsidir.

Tədqiqat obyektı.Bölgədə becərilən üzüm sortları, onlardan alınan şirə, şərab, yardımçı materiallar, texnologiya və texnoloji vasitələr obyekt olaraq götürülür. Yardımçı material olaraq bentonit, jelatin kizelsol, tanin, ferment preparatları istifadə olunur.

Tədqiqat prosesində duruldulmaq üçün Rkasiteli, Bayaşıirə və digər üzüm sortlarından hazırlanan şərab materiallarından istifadə olunmuşdur. Durulducu maddələr olaraq bentonit, jelatin, kizelsol, PVPP Erbslöh GmbH (Geisenhelium, Almaniya ); fəl kömür Merks KGaA (Darmstadt, Almaniya) ; kazein latfort (Bordeaux, Fransa) istifadə edilmişdir.

Polifenolların kənarlaşdırılması üçün bentonit və jelatin kimi təbii yapışqanlayıcılarla yanaşı sintetik yolla alınan köməkçi materiallardan da istifadə olunur. Bunlardan ən əsası polivinil–polipirrolidin (PVPP) olduğunu desək yanılmarıq PVPP polifenolları kənar etməklə yanaşı şəffaflaşdırıcı məqsədlə də istifadə olunur onun polifenollara təsir mexanizmindən söhbət etdikdə onu qeyd etmək lazımdır ki, PVPP hidrogen əlaqəsi əmələ gətirərək polifenolları adsorbsiya etmək xüsusiyyətlidir.

Şərabçılıqda daha çox istifadə olunan durulducu maddələrlə çəhrayı şərab nümunələrində apardığımız təcrübələrin nəticələri aşağıda verilir

Rəngli (çəhrayı və qırmızı) şərablarda bulanıqlıq yaradan maddələrin aradan qaldırılması məqsədilə aparılan tədqiqatlar zamanı fenol birləşmələrinin miqdarının dəyişməsi müşahidə edilmişdir. Bentonitin dozasının 0,5 q/dm<sup>3</sup>-dan 1,0; 1,5 q/dm<sup>3</sup>-a artırılması göstərmişdir ki, doza artdıqca şərabdan polifenolların, o cümlədən antosianların kənar olunan miqdarı artmışdır. lakin ondan sonrakı dozalarda əsaslı artım olmamışdır. Odur ki, biz sonrakı tədqiqatlarda bentonitin 1,5 q/dm<sup>3</sup> dozəsindən istifadə etmişik.

Məlum olmuşdur ki, PVPP-lə 1 q/dm<sup>3</sup> dozada işləmə fenol birləşmələri və antosianların miqdarında daha çox azaltma ilə müşahidə olunmuşdur. Əgər ilkin şərab materialında fenol birləşmələrinin ümumi miqdarı 340 mq/dm<sup>3</sup> və antosianlar 70 mq/dm<sup>3</sup> olmuşdursa PVPP-lə işləmədə həmin göstəricilər uyğun olaraq 274 mq/dm<sup>3</sup> və 58 mq/dm<sup>3</sup> təşkil etmişdir.

Fenol birləşmələrinə təsir dərəcəsinə görə növbəti yapışqanlayıcının bentonit olduğunu qeyd edə bilərik. Belə ki, bentonitin 1,5 q/dm<sup>3</sup> dozası fenol birləşmələrinin ümumi miqdarında 45 mq/dm<sup>3</sup> və antosianların miqdarında 10 mq/dm<sup>3</sup> azalma ilə müşahidə edilmişdir. Təsir gücünə görə sonrakı yerdə jelatin (uyğun olaraq 302 mq/dm<sup>3</sup> və 58 mq/dm<sup>3</sup>) və sonuncu albumin (fenol birləşmələri 310 mq/dm<sup>3</sup>, antosianlar 63 mq/dm<sup>3</sup>) olmuşdur.

### **Xülasə**

## **DURULDUCU MADDƏLƏRİN ŞƏRABDA FENOL BİRLƏŞMƏLƏRİNİN MİQDARINA TƏSİRİ**

*Ağayeva S.Q.*

*Azərbaycan Dövlət Aqrar Universiteti, Gəncə*



Polifenolların kənarlaşdırılması üçün bentonit və jelatin kimi təbii yapışqanlayıcılarla yanaşı sintetik yolla alınan polivinil–polipirrolidin (PVPP) – də istifadə olunmuşdur. Məlum olmuşdur ki, PVPP-lə 1 q/dm<sup>3</sup> dozada işləmə fenol birləşmələri və antosianların miqdarında daha çox azaltma ilə müşahidə olunmuşdur. Əgər ilkin şərab materialında fenol birləşmələrinin ümumi miqdarı 340 mq/dm<sup>3</sup> və antosianlar 70 mq/dm<sup>3</sup> olmuşdursa PVPP-lə işləmədə həmin göstəricilər uyğun olaraq 274 mq/dm<sup>3</sup> və 58 mq/dm<sup>3</sup> təşkil etmişdir.

PVPP-dən sonra təsir gücünə görə bentonit və jelatin gəlmişdir.

#### **Аннотация**

### **ВЛИЯНИЕ ОСВЕТЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА КОЛИЧЕСТВО ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВИНЕ**

*Агаева С.Г.*

*Азербайджанский Государственный Аграрный Университет, Гянджа*

Для удаления полифенолов в дополнение к естественным оклеивающим веществам, таким как бентонит и желатин также использовалась поливинил-полипирролидин полученная синтетическим методом. Было обнаружено, что при обработке поливинил-полипирролидином в дозе 1 г/дм<sup>3</sup>, наблюдается значительное снижение фенольных соединений и количество антоцианов. Если в винном материале общая сумма фенольных соединений составляла 340 мг/дм<sup>3</sup>, а антоцианов 70 мг/дм<sup>3</sup>, то при обработке поливинил-полипирролидином эти показатели соответственно составляли 274 мг/дм<sup>3</sup> и 58 мг/дм<sup>3</sup>.

По силе действия бентонит и желатин идут после поливинил-полипирролидина.

#### **Resume**

### **THE EFFECT OF CLARIFYING SUBSTANCES ON THE NUMBER OF PHENOLIC COMPOUNDS IN WINE**

*Ms. Aghayeva S.Ph.*

*The State Agricultural University of Republic of Azerbaijan, Ganja*

In addition to natural absorption such as bentonite and gelatin in order to expel the polyphenols, a synthetic road was used in synthetic-polyppyrrolin (PvPP). It was found that the PVPP processed in 1 Q / DM<sup>3</sup> dose was observed with more reduced phenolic compounds and the amount of antocies. If the total amount of phenol combinations in the primary wine material was 340 mg / DM<sup>3</sup> and antosians were 70 mg / DM<sup>3</sup>, these indicators in the work of the PVPP were 274 mg / dm<sup>3</sup> and 58 mg / dm. After PVPP, bentonite and gelatin came out according to the power of influence.

### **3-n-TOLİDİNO-2-HİDROKSİPROPANTİOLUN SULFİD TÖRƏMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ MÜHAFİZƏDİCİ BİRLƏŞMƏLƏR KİMİ TƏDQIQI**

*Fərzəliyev V.M., Əliyev Ş.R., Babayi R.M., Məmmədova R.F., Quliyeva Q.M., Eyvazova Q.Ş.*

*AMEA akad. Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı, Azərbaycan*

#### **Xülasə**

**Açar sözlər:** elektrokimyəvi korroziya, konservasiya yağı, işçi-konservasiya yağı, mühafizəedici xassələr, motor yağı

**Keywords:** electrochemical corrosion, corrosion protection oils, protective and operating oils, protective properties, motor oils

**Ключевые слова:** электрохимическая коррозия, консервационные масла, рабочие-консервационные масла, защитные свойства, моторные масла

İşdə sürtkü yağlarının mühafizəedici xassəsini yaxşılaşdıran yeni effektiv birləşmələrin tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Bununla əlaqədar 3-n-tolidino-2-hidroksipropantiol və onun sulfid törəmələri sintez edilmiş və sürtkü yağlarına mühafizəedici birləşmələr kimi tədqiq edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, sulfidlərdə radikal böyüdükcə, onların mühafizəedici effektivliyi yüksəlir. Bu birləşmələr sənayedə yüksək effektiv mühafizəedici birləşmələr kimi tətbiq edilə bilər.

Daxiliyanma mühərriklərində gedən elektrokimyəvi korroziyanın qarşısı əsasən işçi-konservasiya yağlarının istifadəsi ilə alınır. Bu yağlar mühafizəedici xassəyə malik olmaqla yanaşı, həm də yağların istismar xassələrini pisləşdirmir.

İşçi-konservasiya yağlarının alınmasının sadə və rəşional yolu sürtkü yağlarına effektiv mühafizəedici birləşmələrin əlavə edilməsidir.

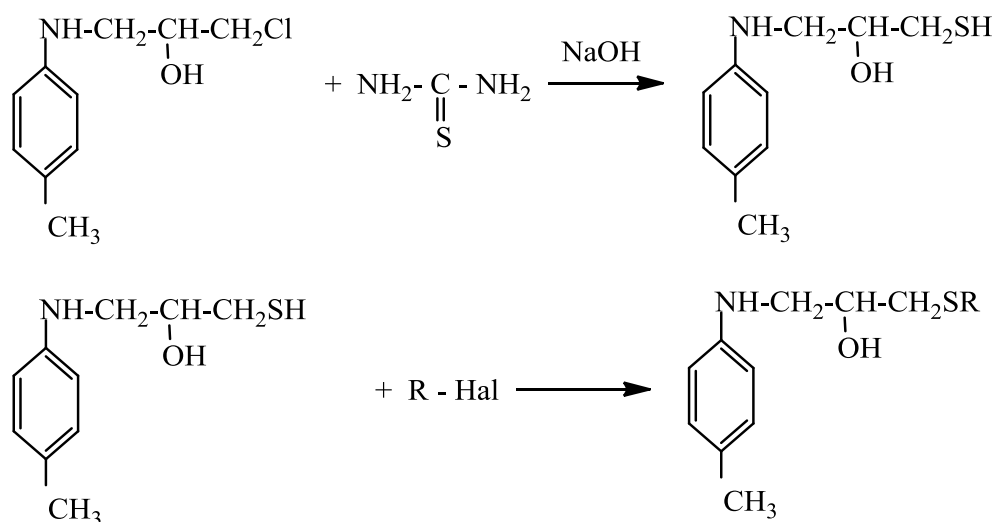
Məlum olduğu kimi [1-3] tərkibində N və S saxlayan bəzi üzvi birləşmələr yüksək absorbsiya aktivliyinə malik olub, metallə təmasda ona passivləşdirici xassə verir. Ona görə də bu birləşmələr sərt istismar şəraitində, yəni intensiv sürtünmə rejimləri kimi birgə təsir şəraitində effektiv mühafizəedici xassə göstərir.

Çoxlu sayda birləşmələrin yağlara mühafizəedici birləşmə kimi tədqiq edilməsinə baxmayaraq, onların əksəriyyəti alınma texnologiyasının çətinliyinə, nisbətən az effektiv olmasına görə istehsalatda tətbiq edilmir.

Daha effektiv, səmərəli mühafizəedici birləşmələrin yaradılması hazırda qarşıda duran aktual məsələlərdən biridir.

Yeni yüksək effektiv mühafizəedici birləşmələrin işlənilib hazırlanması üçün 3-n-tolidino-2-hidroksipropantiol və onun sulfid törəmələri sintez edilmişdir.

Sintez aşağıdakı sxem üzrə həyata keçirilmişdir:



R = CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>; Hal = Cl, Br, J

Sintez edilmiş birləşmələrin tərkibi və quruluşu element analizi və NMR-spektroskopiya üsulu ilə təsdiq edilmişdir. 3-n-Tolidino-2-hidroksipropantiol və onun sulfid törəmələrinin mühafizəedici birləşmələr kimi sınaqları M-11 sürtkü yağında aparılmışdır.

3-n-Tolidino-2-hidroksipropantiolun sulfid törəmələrinin mühafizəedici birləşmələr kimi sınaqları ГОСТ 9.054-75-də göstərilmiş metodika üzrə kompleks tədqiqatlar sisteminə daxil olan rütubət kamerasında (Г-4), dəniz suyunda və HBr turşusunun 0.1%-li məhlulunun təsirində aparılmış və qiymətləndirilmişdir.

Sınaqların nəticələrindən aydın olmuşdur ki, sulfidlərdə radikal böyüdükcə, onların mühafizəedici effektivliyi yüksəlir. Bu birləşmələr sənayedə yüksək effektiv mühafizəedici birləşmələr kimi tətbiq edilə bilər.

### Ə D Ə B İ Y U Y A T

1. Алиев Ш.Р. // Химия и технология топлив и масел. 2012.- №3.- С. 36-39
2. Аллахвердиев М.А., Бабаи Р.М., Фарзалиев В.М., Алиев Ш.Р., Рзаева И.А., Халилова А.З. // Нефтехимия. – 2001. – Т.41. № 2. – С.153-157
3. Латюк В.И., Келарев В.И., Кошелев В.Н., Коренев К.Д. // Химия и технология топлив и масел. - 2002. - № 5. – С. 23-25

### СИНТЕЗ СУЛЬФИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-п-ТОЛИДИНО-2-ГИДРОКСИПРОПАНТИОЛА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ЗАЩИТНЫХ ПРИСАДОК

*Фарзалиев В.М., Алиев Ш.Р., Бабаи Р.М., Мамедова Р.Ф., Кулиева Г.М., Ейвазова Г.Ш.*

#### Резюме

Изложены результаты исследования по поиску новых эффективных присадок, улучшающих защитные свойства смазочных масел. В этой связи, синтезированы и исследованы в качестве защитных присадок к смазочным маслам сульфидные производные 3-п-толидино-2-гидроксипропантиола. Установлено, что чем больше возрастают радикалы в сульфидах, тем больше увеличиваются их защитные свойства. Эти соединения могут быть использованы в производстве, как высокоэффективные защитные соединения.

### Synthesis of sulfide derivatives of 3-p-tolidino-2-hydroxypropanethiol and their study as protective additives

*Farzaliyev V.M., Aliyev Sh.R., Babayi R.M., Mammadova R.F., Guliyeva Q.M., Eyvazova Q.Sh.*

#### Abstract

The results of research on the search for new effective additives that improve the protective properties of lubricating oils are presented. In this connection, sulfide derivatives of 3-p-tolidino-2-hydroxypropanethiol have been synthesized and studied as protective additives for lubricating oils. It was found that the more radicals in sulfides increase, the more their protective properties increase. These compounds can be used in manufacturing as highly effective protective compounds.

## 2-PIPERİDİNOMETİL-4[1(3)-METİLTİKLOPENTİL]-FENOLLARIN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

Hüseynova G.A

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti, Bakı ş.  
e-mail: [gulnar.huseynova678@mail.ru](mailto:gulnar.huseynova678@mail.ru)

**Açar sözlər:** fenol, metiltsiklopentenlər, katalizator, tsikloalkilləşmə, piperidin, aminometilləşmə

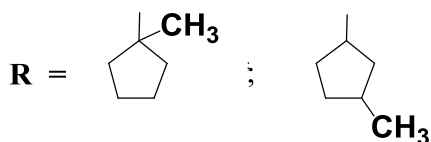
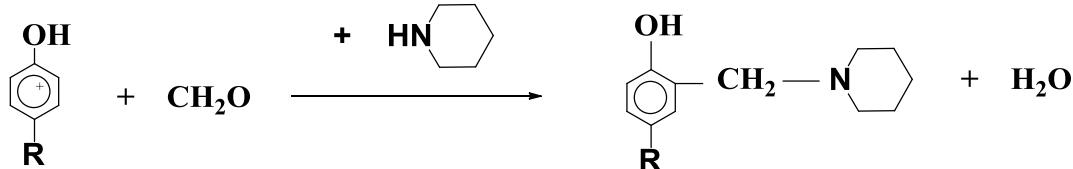
**Keywords:** phenol, methylcyclopentenes, catalyst, cycloalkylating, piperidine, aminomethylation

Alkilfenollar öz istifadə sahələrinə görə kimya sənayesində qabaqcıl mövqelərdən birini tutur. Onlar əsasən poliolfenlərə, kauçuklara, yağlara, yanacaqlara antioksidantlar, aşqarlar, stabilizatorlar, inhibitorlar kimi geniş istifadə olunurlar. Alkilfenollar və onların azotlu, forforlu, haloidli törəmələri kiçik kimyanın müxtəlif sahələrində, ətirli maddələrin alınmasında, tibbdə, kənd təsərrüfatında, analitik kimyada bəzi ağır metalların analizində istifadə olunurlar [1,2].

Təqdim olunan iş 2-piperidinometil-4[1(3)-metiltsiklopentil]-fenolların sintezinə və alınmış məhsulların ağır metalların analizində istifadəsinə həsr olunmuşdur.

Piperidinin tsikloalkilfenol törəmələrinin sintezi iki mərhələdə həyata keçrilir. İlkin mərhələdə fenolun turş katalizatorların iştirakı ilə 1- və 3-metiltsiklopentenlərlə tsikloalkilləşmə reaksiyaları aparılaraq metiltsiklopentilfenollar sintez olunmuşdur, müxtəlif parametrlərin-temperaturun, reaksiya müddətinin, ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin və alkilləşmə üçün istifadə olunan seolit tərkibli seokar-2 və orto-fosfat turşusu hopdurulmuş seloit-Y katalizatorlarının miqdarının məqsədli məhsullarının çıxımına təsiri araşdırılmışdır [3].

Növbəti mərhələdə 4-metiltsiklopentilfenollar formaldehid və piperidin ilə aminometilləşmə reaksiyalarına uğradılaraq Mannix əsasları alınmışdır.



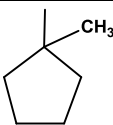
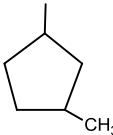
Sintez olunmuş 2-piperidinometil-4[1(3)-metiltsiklopentil]-fenolların fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibləri müəyyən edilmişdir.

Nümunə üçün aşağıdakı cədvəldə 2-piperidinometil-4[1(3)-metiltsiklopentil]-fenolların fiziki-kimyəvi xassələri verilmişdir.

Cədvəl

2-Piperidinometil-4[1(3)-metiltsiklopentil]-fenolların fiziki-kimyəvi xassələri

	Qaynama	Ərimə	Molyar	Element tərkibi, %
--	---------	-------	--------	--------------------

	temp., °C/mm.c.st	temp., °C	kütlə	Hesablanıb			Tapılıb		
				C	H	N	C	H	N
R = 	168-171	63	273	79.1	9.9	5.1	78.6	9.5	4.5
R = 	191-193	78	273	79.1	9.9	5.1	78.7	9.7	4.4

Məqsədli məhsulların alınması fasiləli qurğuda 60-80 °C temperaturda 2-2.5 saat müddətində laboratoriya şəraitində aparılmışdır.

Sintez olunmuş maddələrin təsdiqi üçün onların İQ və <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR- spektrləri çəkilmiş və strukturları sübut edilmişdir.

Bundan başqa, sintez olunmuş 2-piperidinometil-4[1(3)-metilsiklopentil]-fenolların bəzi ağır metalların analizində istifadə olunmuşdur. Nəticələr müsbətdir.

#### Ədəbiyyat

1. Агамалыев З.З., Аббасов В. М., Расулов Ч.К. и др. Синтез пространственно-затрудненных метилциклоалкилфенолов// Химия и химическая технология, 2019, т. 62, N2, С. 17-24.
2. Mirzoev V. H., Abasov V. M., Rasulov Ch. K., Agamalyev Z. Z. Selective catalytic alkylation and cycloalkylation of phenol with alkyl- and alkenylcyclohexenes // Process of petrochemistry and oil refining, 2017, No 4 , pp. 341-350.
3. Агамалиев З.З., Расулов Ч.К., Нагиева М. В. Некоторые особенности реакции аминометилирования пространственно-затрудненных фенолов//Мир нефтепродуктов, 2019, N3, с. 20-25.

### SYNTHESIS OF 2 -PIPERIDINOMETHYL-4[1 (3) METILTSIKLOPENTIL] PHENOLS AND ANALYSIS OF THEIR PROPERTIES

#### Summary

The presented work is devoted to the synthesis of 2-piperidinomethyl-4[1 (3) metiltsiklopentil] – phenols and their use in the analysis of some heavy metals. Obtained the physical and chemical properties of products.

### СИНТЕЗ 2-ПИПЕРИДИНОМЕТИЛ-4 [1 (3) МЕТИЛЦИКЛОПЕНТИЛ] ФЕНОЛОВ И АНАЛИЗИХ СВОЙСТВ

#### Резюме

Представленная работа посвящена синтезу 2-пиперидинометил-4[1 (3) метилциклопентил] фенолов и их использованию в анализе некоторых тяжелых металлов. Получены физико-химические свойства изделий.

### 2-PIPERIDINOMETİL-4[1(3)-METİLTSİKLOPENTİL]- FENOLLARIN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

#### Xülasə

Təqdim olunan iş 2-piperidinometil-4[1 (3) metiltsiklopentil] - fenolların sintezinə və bəzi ağır metalların analizində istifadəsinə həsr edilmişdir. Məhsulların fiziki və kimyəvi xüsusiyyətləri əldə edilmişdir.

## 2-HİDROKSİ-5(1-METİLSİKLOPENTİL)ASETOFENONLARIN SİNTEZİ

**Heydərlı G.Z., Nağıyeva M.V., Rəsulov Ç.Q.**  
Azərbaycan MEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu  
email: [heyderligunay6@gmail.com](mailto:heyderligunay6@gmail.com)

**Açar sözlər:** *para-(1-metiltsiklopentil)fenol, para-(1-metiltsikloheksil)fenol, sirkə turşusu, katalizator, nano-katalitik sistem, asilləşmə, 2-hidroksi-5(1-metiltsikloalkil)asetofenon*

**Keywords:** *para-(1-methylcyclopentyl)phenol, para-(1-methylcyclohexyl)phenol, acetic acid, catalyst, nano-catalytic system, acylation, 2-hydroxy-5 (1-methylcycloalkyl)acetophenone*

**Ключевые слова:** *para-(1-метилциклопентил)фенол, para-(1-метилциклогексил)фенол, уксусная кислота, катализатор, нано-каталитическая система, ацилирование, 2-гидрокси-5(1-метилциклоалкил)ацетофеноны*

*Məqalədə para-(1-metiltsiklopentil)- və para-(1-metiltsikloheksil)fenolların sirkə turşusu ilə Zn əsaslı nano-katalitik sistemdə asilləşmə reaksiyaları nəticəsində 2-hidroksi-5(1-metiltsikloalkil)asetofenonların sintezindən bəhs olunur. Para-(1-metiltsiklopentil) - və para-(1-metiltsikloheksil)fenolların ZnCl<sub>2</sub> katalizatorunun iştirakında sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən 58.3-67.4 % çıxımla müvafiq olaraq 2-hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)- və 2-hidroksi-5(1-metiltsikloheksil)asetofenonlar sintez olunmuşdur.*

Kimyəvi əlavələr seçimindən asılı olaraq fotostabilizator, termostabilizator və s. funksiyalar yerinə yetirə bilər. Ədəbiyyat mənbələrindən tərkibində asetil, hidrosil fraqmentləri olan kimyəvi birləşmələrin foto- və termostabilizator kimi istifadə imkanları məlumdur[1-3]. Bu tip polifunksional xassələr onların sənayedə tətbiqi üçün geniş imkanlar açır.

Təqdim olunan *işpara-(1-metiltsiklopentil)- və para-(1-metiltsikloheksil)fenolların sirkə turşusu ilə Zn əsaslı nano-katalitik sistemdə asilləşmə reaksiyasına uğradılaraq 2-hidroksi-5(1-metiltsikloalkil)asetofenonların sintezinə həsr olunmuşdur.*

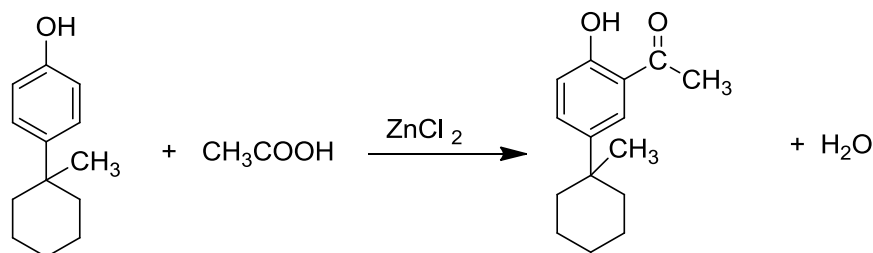
Metiltsikloalkilasetofenonların alınması üçün ilkin xammal kimi *para-(1-metiltsiklopentil)-, para-(1-metiltsikloheksil)fenollardan, sirkə turşusundan istifadə edilmişdir. Katalizator kimi nano ölçüyə gətirilmiş ZnCl<sub>2</sub> götürülmüşdür.*

*para-(1-Metiltsiklopentil)- və para-(1-metiltsikloheksil)fenollar fenolun 1-metiltsiklopentenlə və 1-metiltsikloheksenlə KY-23 katalizatorunun iştirakı ilə katalitik tsikloalkilləşməsindən alınmışdır.*

*para-(1-Metiltsikloalkil)fenolların fiziki-kimyəvi xassələri aşağıda verilir: para-(1-metiltsiklopentil)fenolun mol kütləsi – 176, qaynama temperaturu – 145-148°C (10mm c.st.), ərimə temperaturu – 90°C; para-(1-metiltsikloheksil)fenolun mol kütləsi – 190, qaynama temperaturu – 161-164°C (10mm c.st.), ərimə temperaturu – 96°C.*

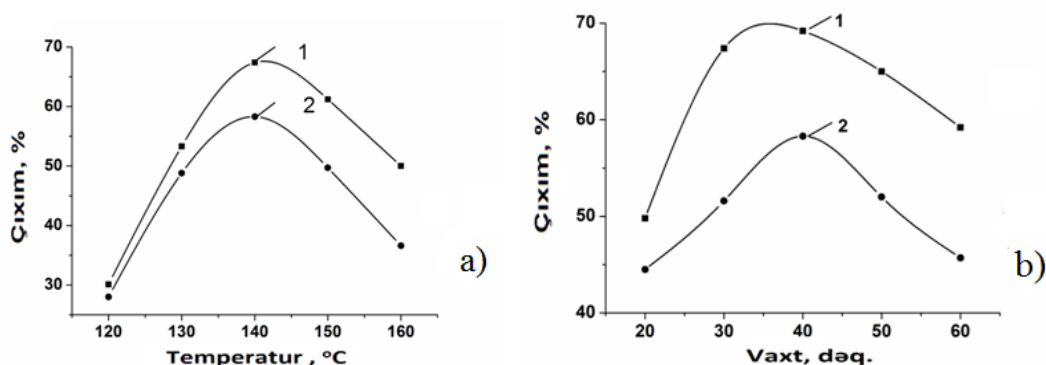
Sirkə turşusu kimyəvi təmiz istifadə olunmuşdur. Sintez olunmuş maddələrin quruluşları İQ və <sup>1</sup>H NMR analiz üsulları ilə təyin edilmişdir. İQ spektrlər Almaniyanın "Bruker" firması tərəfindən istehsal olunan "ALPA İQ-Furye" spektrometrində, <sup>1</sup>H NMR spektrləri Bruker TOP SPİN cihazında uyğun olaraq 300.13 MHz tezliklərdə aseton – d<sub>6</sub>, D<sub>2</sub>O, CDCl<sub>3</sub> və CCl<sub>3</sub> həlledicilərində çəkilmişdir.

Nümunə üçün *para-(1-metiltsikloheksil)fenolun sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasının tənliyi aşağıda verilir:*



Göstərilən reaksiya aşağıdakı metodika ilə aparılır: 16.5q (0.12mol) nano ölçüyə gətirilmiş  $ZnCl_2$  və 16.5q (0.27mol) buzlu sirkə turşusu kolbaya doldurulub qızdırılır. Temperatur  $100^\circ C$ -yə çatdıqda qarışığın üzərinə 19.0q (0.1mol) hissə-hissə *para*-(1-metilsikloheksil)fenol əlavə edilir və temperatur  $120-160^\circ C$ -ə qaldırılır. Komponentlərin qarışdırılması 20-60 dəqiqə davam etdirilir. Sonra qarışıq xlorid turşusunun sulu məhlulu ilə yuyulur və aşağı təzyiqdə qovulur. Məqsədli məhsul etil spirti ilə yuyulur və fiziki-kimyəvi xassələri təyin olunur.

*para*-(1-Metilsikloheksil)fenolun sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyasının istiqamətini təsir edən əsas amillərdən biri reaksiyanın aparılma temperaturudur. Reaksiya məhsulunun çıxımının temperaturdan və vaxtdan asılılıq əyriləri aşağıdakı şəkildə verilir.



Şəkil. 2-Hidroksi-5(1-metilsikloheksil)-(1) və 2-hidroksi-5(1-metilsiklopentil)-(2) asetofenonların çıxımlarının temperaturdan (a) və vaxtdan (b) asılılıq əyriləri

Şəkildən (əyri 1) görüldüyü kimi, temperaturun aşağı hədlərində  $120^\circ C$ -də 2-hidroksi-5(1-metilsikloheksil)asetofenonun çıxımı xeyli aşağı olur: 30.1% (götürülən tsikloalkilfenola görə). Temperaturu  $120$ -dən  $140^\circ C$ -yə qaldırmaqla məqsədli məhsulun çıxımı 30.1-dən 67.4%-dək artmış olur. Temperaturun  $160^\circ C$ -dən yuxarı qaldırılması ilə müsbət nəticəyə nail olmaq olmur; bu zaman çıxım 57.5%-dək aşağı düşür. Bu, yüksək temperaturda arzu olunmaz məhsulların alınması ilə izah olunur.

Məqsədli məhsulun çıxımına təsir edən digər vacib amil reaksiyanın aparılma müddətidir. Reaksiyanın müddəti 20-60 dəqiqə intervalında öyrənilmişdir.

Şəkildən (b) görünür ki, reaksiya üçün götürülən ilkin komponentlərin görüşmə müddəti 30 dəqiqə olduqda, 2-hidroksi-5(1-metilsikloheksil)asetofenonun çıxımı götürülən *para*-(1-metilsikloheksil)fenola görə 67.4% təşkil edir. Reaksiya müddətinin artırılıb azalması ilə elə bir ciddi dəyişiklik olmur.

Beləliklə, *para* (1-metilsikloheksil)fenol sirkə turşusu ilə nano ölçülü  $ZnCl_2$  katalizatoru iştirakında asilləşmə reaksiyasının həyata keçirilməsi üçün aşağıda göstərilən şəraitdə:  $140^\circ C$  temperaturda, 30 dəqiqə müddətində məqsədli məhsulun 2-hidroksi-5(1-metilsikloheksil)-asetofenonun çıxımı 67.4% təşkil edir.

Məqsədli məhsul qovulub ayrıldıqdan sonra onun İQ və  $^1H$  NMR- spektrləri çəkilib kimyəvi quruluşları və fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilmişdir.

Maddənin empirik formulu –  $C_{15}H_{20}O_2$ , mol kütləsi – 232, qaynama temperaturu –  $166-168^\circ C$  (10mm c.st.), ərimə temperaturu –  $114.8^\circ C$ .

Eyni ilə *para*-(1-metiltsiklopentil)fenolun sirkə turşusu ilə katalitik asilləşmə reaksiyası aparılmışdır. 2-Hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenonun empirik formulu –  $C_{14}H_{18}O_2$ , mol kütləsi – 218, qaynama temperaturu – 150-152°C (10mm c.st.), ərimə temperaturu – 113.3 °C.

Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya temperaturunun 135-140°C, 30-40 dəqiqə müddətində 2-hidroksi-5(1-metiltsikloalkil)asetofenonların çıxımı götürülən *para*-(1-metiltsikloalkil)fenola görə 58.3-67.4% təşkil edir.

#### ƏDƏBİYYAT

4. Mona Hosseini Sarvari and Hashem Shargi. Reactions on a Solid Surface . A Simple, Economical and Efficient Friedel-Crafts Acylation Reaction over Zinc Oxide (ZnO) as a New Catalyst //Jurnal Organic Chemistry 2004 , No 69, p.6953-695

5. Rajabi F., Luque R. Solventless acetylation of alcohols and phenols catalyzed by supported iron oxide nanoparticles // Catalysis Communications, 2014, v.25, p.129-132

6. Yi Zhao, Yi Dan. Synthesis and characterization of a polymerizable benzophenone derivative and its application in styrenic polymers as UV-stabilizer // European Polymer Journal, 2007, No 43, p.4541-4551

#### СИНТЕЗ 2-ГИДРОКСИ-5(1-МЕТИЛЦИКЛОАЛКИЛ)АЦЕТОФЕНОНОВ

*Гейдарли Г.З., Нагиева М.В., Расулов Ч.К.*

*Институт Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана*

В статье рассмотрен синтез 2-гидрокси-5(1-метилциклоалкил)ацетофенонов в результате реакций ацилирования *para*-(1-метилциклопентил)- и *para*-(1-метилциклогексил)фенолов уксусной кислотой в нано-каталитической системе. Взаимодействием *para*-(1-метилциклопентил)- и *para*-(1-метилциклогексил)фенолов с уксусной кислотой в присутствии катализатора  $ZnCl_2$  с были получены соответственно 2-гидрокси-5(1-метилциклопентил)- и 2-гидрокси-5(1-метилциклогексил)ацетофеноны, выходами 58.3-67.4%.

#### THE SYNTHESIS OF 2-HYDROXY-5(1-METHYLCYCLOALKYL)ACETOPHENONES

*Heydarli G.Z., Naghiyeva M.V., Rasulov Ch. K.*

*Institute of Petrochemical Processes of NAS of Azerbaijan*

The article considers the synthesis of 2-hydroxy-5 (1-methylcycloalkyl)acetophenones as a result of the interaction of *para*-(1-methylcyclopentyl)- and *para*-(1-methylcyclohexyl)phenols with acetic acid in a nano-catalytic system. The interaction of *para*-(1-methylcyclopentyl)- and *para*-(1-methylcyclohexyl)phenols with acetic acid in the presence of a  $ZnCl_2$  catalyst with yields of 58.3-67.4% yielded 2-hydroxy-5(1-methylcyclopentyl)- and 2-hydroxy-5(1-methylcyclohexyl)acetophenones.



# N-ALKILAMİNO-4,6-DİFENİLHEKSAHİDRO-1,3,5-TRİAZİN-2-TİONLARIN SİNTEZİ VƏ ONLARIN İZOENZİMLƏR ÜZRƏ İNHİBİTOR TƏSİRİNİN TƏDQIQI

Səfərov B.E. Sucayev Ə.R.

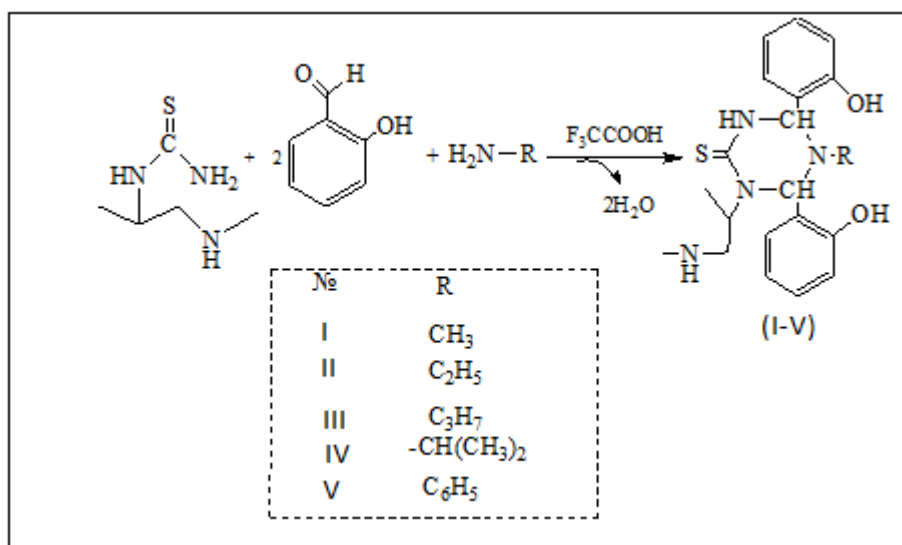
AMEA Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı  
[sucayevafsun@gmail.com](mailto:sucayevafsun@gmail.com)

## Xülasə

N-əvəzli tiokarbamid əsasında triflüorsirkə turşu katalizatoru iştirakı ilə ilk dəfə 75-80 % məhsuldarlıqla müxtəlif heksahidro-1,3,5-triazin-2-tionlar sintez edilmiş və bunun üçün optimal şərait tapılmışdır.

Bu birləşmələrin canlı orqanizmlərdə antioksidant xassələri və asetilxolinesteraz, butirilxolinesteraza və CA I, II izoenzimlər üzrə inhibitor fəallığı müxtəlif üsullarla tədqiq edilmiş və daha yüksək fizioloji aktivliyə sahib olduqları aşkar edilmişdir.

İlk dəfə olaraq 1-[1-metil-2-(metilamino)etil]-tiokarbamidin salisil aldehydi və müxtəlif aminlərlə birgə üçkomponentli kondensləşməsi benzol (və ya izopropil spirti) iştirakında, 75-80°C-də, 3-6 saat müddətində aparılmış və nəticədə 75-80% çıxımla N-alkilamino-4,6-difenil-heksahidro-1,3,5-triazin-2-tionlar (I-V) sintez edilmişdir:



Bu reaksiya zamanı da arzu olunmayan əlavə məhsullar əmələ gəlir.

Yeni birləşmələrin quruluşu müasir fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə təsdiq edilmişdir.

Bu birləşmələrin ilk dəfə canlı orqanizmdə antioksidant, AChE, BChE və CA I, II izoenzimlər üzrə inhibitor, metal xelatlaşdırıcı təsirləri tədqiq edilmiş və məlum olmuşdur ki, onlar yüksək fizioloji fəallığa malik olaraq hüceyrə və toxuma səviyyəsində baş verən bədxassəli şişlər (xərçəng), qıcolma (iflic), Altsheymer (ağılzəifliyi, yaddaşitmə), tənəffüs yolları və mədə-bağırsaq traktının kəskin iltihabı və sair kimi xəstəliklərə səbəb olan proseslərin qarşısını alır, bloklaşdırıcı xassə göstərir və bəzi nümunələr indiyə qədər standart birləşmələr kimi təbiiq olunan  $\alpha$ -tokoferol, troloksdan 10 dəfə yüksək təsirə malikdir.

## СИНТЕЗ N-АЛКИЛАМИНО-4,6-ДИФЕНИЛГЕКСГИДРО-1,3,5-ТРИАЗИН-2-ТИОНОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НА ИЗОФЕРМЕНТЫ

*Сафаров Б.Э. Суджаев А.Р.*

*Институт химии присадок НАНА, Баку*

На основе N-замещенного тиокарбамида впервые синтезировали различные гексагидро-1,3,5-триазин-2-тионы с выходом 75-80% при наличии катализатора трифторуксусной кислоты и были найдены оптимальные условия для некоторых реакций.

Были исследованы эффекты этих соединений хелатирующие метал, ингибиторы изоэнзимов ацетилхолинэстеразы, бутирилхолинэстеразы и СА I, II, антиоксиданты впервые различными методами в живых организмах и было установлено, что они имеют более высокую физиологическую активность.

### SYNTHESIS OF N-ALKYLAMINO-4,6-DIPHENYLHEXHYDRO-1,3,5-TRIAZINE-2-THIONES AND STUDY OF THEIR INHIBITING EFFECT ON ISOENZYMES

*Safarov B.E. Sujayev A.R.*

*Institute of Chemistry of Additives of ANAS, Baku*

Based on N-substituted thiourea, various hexahydro-1,3,5-triazine-2-thiones were synthesised for the first time with 75-80 % of yield by the presence of trifluoroacetic acid catalyst and optimal conditions were found for some reactions.

This compounds and inhibiting, on antioxidant, Carbonic Anhydrase were synthesised for the first time by different methods and it was found that, they have higher physiological activity.

### ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ β-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Исмаилов В.М., Юсубов Н.Н.,\* Ибрагимова Г.Г.*

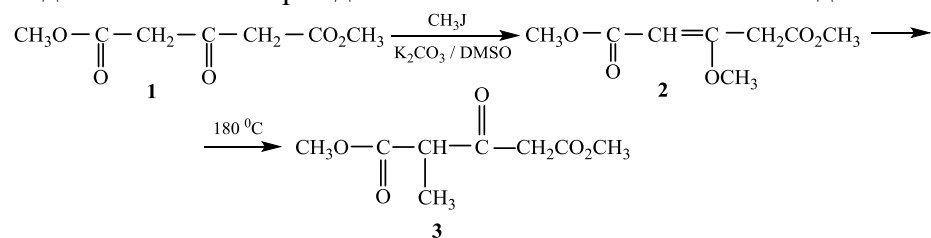
*Бакинский Государственный Университет, Баку*

*\*Гянджинский Государственный Университет, Гянджа*

**Ключевые слова:** диметилацетондикарбоксилат, алкилирование, бромацеталь, перегруппировка, фуран

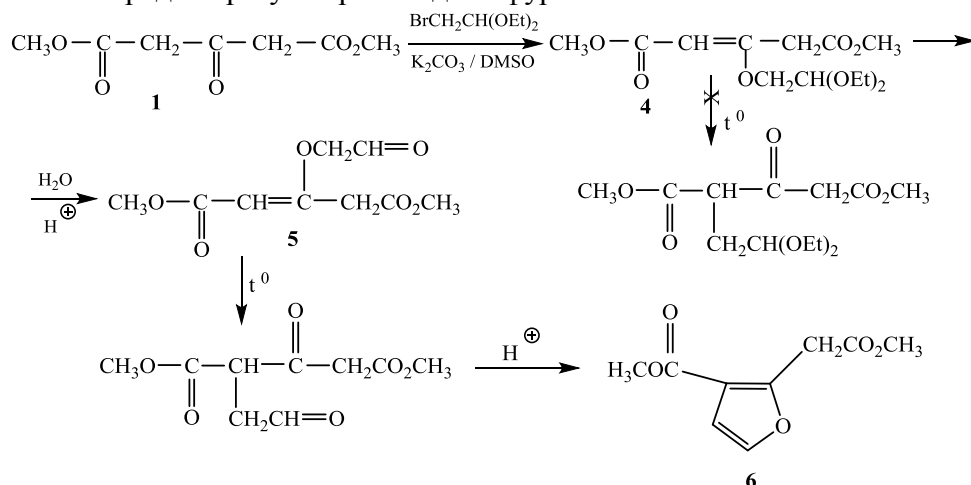
**Açar sozlər:** dimetilasetondikarboksilat, alkilləşmə, bromasetal, etnidənqruplaşma, furan

Диметилацетондикарбоксилат (1), содержащий две активно-метиленовые группы, является подходящим объектом для изучения ряда теоретических проблем связанных с изомеризацией и перегруппировкой. Так, алкилирование продукта 1 йодистым метиленом был получен продукт О-алкилирования, который при температуре выше 180 °С претерпевает перегруппировку, превращаясь в продукт С-алкилирования, что видимо связано с термодинамической особенностью последнего

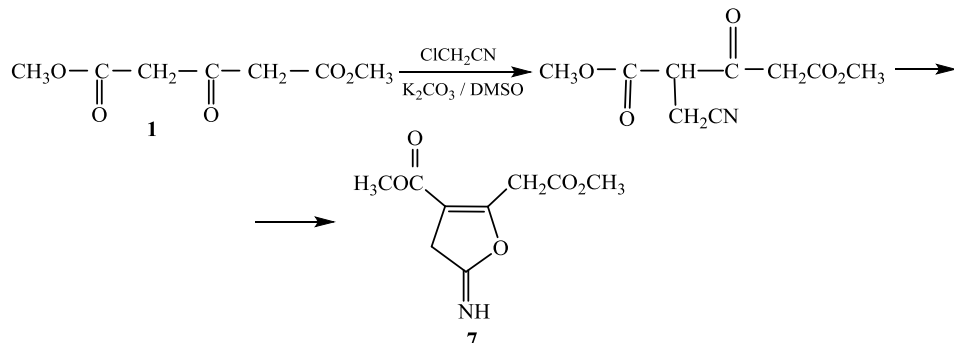


Алкилирование кетона **1** бромацеталем уксусного альдегида также дает продукт О-алкилирования. В отличие от метилового эфира данные соединения являются стабильными к воздействию температуры.

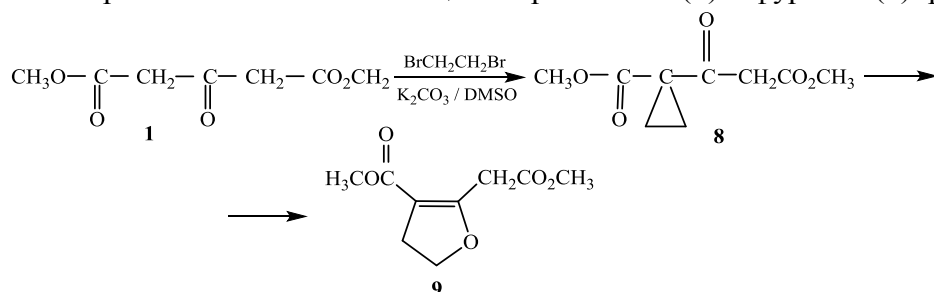
Гидролиз ацетального фрагмента приводит к образованию формилметильного эфира енола. Последний также претерпевает перегруппировку при температуре 170 °С. Видимо, миграция радикала связано его объемом. Чем легче радикал, тем легче происходит его миграция к углероду, как это было показано в работе [1]. Последний в кислой среде образует производное фурана.



Алкилирование соединения **1** хлорметилцианидом дает производное фурана. По всей вероятности, в этом случае также имеет О-алкилирование, который далее претерпевает перегруппировку в продукт С-алкилирования. Последний легко превращается в производное фуран



Хлорирование соединения **1** 1,2-дибромэтаном дает продукт С,С- и С,О-алкилирования соответственно циклопропановое (**8**) и фураное (**9**) производные



Замечено, что продукт С,С-диалкилирования при 200 °С перегруппировывается в соединение С,О-алкилирования

1. Несмеянов Н.А., Берман С.Т., Реутов О.А. // Изв. АН СССР, сер.хим., 1975, №12, с.2845

## ПЕРЕГРУПИРОВКИ ВРЕАКЦИЯХАЛКИЛИРОВАНИЯ β-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Исмаилов В.М., Юсубов Н.Н., \*Ибрагимова Г.Г.*

*Бакинский Государственный Университет, Баку*

*\*Гянджинский Государственный Университет, Гянджа*

## β-DİKARBONİLLİ BİRLƏŞMƏLƏRİN ALKİLLƏŞMƏ REAKSİYASINDA YENİDƏNQRUPLAŞMA

*İsmayilov V.M., Yusubov N.N., \*İbrahimova G.H.*

Dimetilasetondikarboksilatın mono- və polihalogenli birləşmələrlə alkilləşmə reaksiyası tətqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki metilyodiddə alınan O-alkilləşmə məhsulu yüksək temperaturda C-alkilləşmə birləşməsinə keçir. Dimetilasetondikarboksilatın xlorasetonitrlə və 1,2-brometanla reaksiyasından funksional əvəzli furanlar sintez edilmişdir.

## Zr[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COO]<sub>2</sub> + (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub> İBARƏT YENİ KATALİTİK SİSTEM İŞTİRAKINDA ETİLENİN XƏTTİ α-OLEFİNLƏRƏ OLİQOMERLƏŞMƏSİ

*Xamiyev M.C., Hacıyeva-Ətəyi K.Ş., Xanmətov Ə.Ə.*

*AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu*

*[mxamiyev@yahoo.com](mailto:mxamiyev@yahoo.com)*

**Açar sözlər.** Etilen, olefinlər, oliqomerləşmə, metalkompleks kataliz, modifikatorlar.

**Xülasə.** Təqdim olunan tezisdə sirkonium tərkibli metal kompleks katalitik sistem və modifikator kimi benzoy turşusunun metil efirindən istifadə etməklə etilenin oliqomerləşmə prosesinin aparılması haqqında məlumatlar verilmişdir. Göstərilmişdir ki, müvafiq modifikator prosesin xətti olefinlərin dar fraksiyaları üzrə selektivliyinin artırılmasına birbaşa təsir edir.

Hal-hazırda etilenin xətti α-olefinlərə oliqomerləşməsi üçün keçid metal, o cümlədən sirkonium tərkibli kompleks katalitik sistemlərin modifikasiyası istiqamətində geniş tədqiqat işləri aparılır. Modifikatorlardan istifadə polietinin, plastifikatorların, sintetik sürtkü yağların alınmasında istifadə olunan C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> və C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> xətti α-olefinlərin dar fraksiyalarının selektivliyinin artırılması məqsədilə aparılır. Apardığımız əvvəlki tədqiqatlarda sirkonil karboksilatlar (ZrO(COO)<sub>2</sub>, R=C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> alkil radikalı) iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesində alınan oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanmasına müxtəlif elektrononor-akseptor tipli modifikatorların təsiri öyrənilmişdir. Katalitik sisteminin modifikatoru kimi efirlərdən istifadə edilməsi xətti α-olefinlərin C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> fraksiyasının seçiciliyinin əhəmiyyətli dərəcədə artırdığını göstərmişdir.

Təqdim olunan məruzədə modifikator kimi benzoy turşusunun metil efirindən ibarət üç komponentli - ZrO[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>+COO]<sub>2</sub>+(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub>, sirkonium tərkibli metal kompleks katalitik sistem iştirakında etilen xətti α-olefinlərə oliqomerləşməsinin əsas nəticələri verilmişdir.

Heksan turşusu əsasında sintez olunmuş sirkonil karboksilatdan ibarət katalitik sistemin benzoy turşusunun metil efiri ilə modifikasiyası aparılmış və alınmış nəticələr aşağıdakı cədvəldə verilmişdir. Göründüyü kimi katalitik sistemin efir ilə modifikasiyası alınan oliqomer məhsulunun molekul kütlə paylanmasına əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir.

Sirkonil karboksilatlar əsasında hazırlanmış katalitik sistem iştirakında modifikator və birgə katalizator kimi müvafiq olaraq C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub> və (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> istifadə edildikdə alınan oliqomer məhsul əsasən C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> olefinlərdən ibarət olur (cədvəl 1, №1).

**Cədvəl 1.**

Katalitik sistemin komponentlərinin mol nisbətinin oliqomer məhsulun paylanmasına və katalizatorun aktivliyinə təsiri ( $[\text{ZrO}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COO}]=3$  mmol/l, həlledici - 50 ml toluol, temperatur  $80^\circ\text{C}$ , təzyiq 3MPa, vaxt 30 dəq)

№	Zr:Al:M mol. nisbəti	Oliqomer məhsulun tərkibi, küt. %							Aktivlik, q oliqomer / Zr s <sup>-1</sup>
		C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12-18</sub>	C <sub>4-C<sub>8</sub></sub>	C <sub>10-C<sub>18</sub></sub>	
1	1:20:1	25,0	43,3	24,0	4,5	3,2	92,3	7,7	2884,5
2	1:20:2	16,5	36,8	26,6	13,0	7,1	79,9	20,1	1808,6
3	1:20:3	14,2	34,3	27,0	15,5	9,0	75,5	24,5	1320,0
4	1:20:4	13,3	32,4	28,6	16,4	9,3	74,3	25,7	1030,0
5	1:20:0	21,0	17,4	14,8	12,4	34,4	53,2	46,8	4463,0

Katalitik sistemin modifikatoru kimi efir əlavə olunmadan isə alınan məhsul C<sub>4</sub> – dən C<sub>30</sub> – a kimi olefinlərdən və az miqdarda bərk polimerdən ibarət olur (cədvəl 1, №5). Katalitik sistemin komponentlərinin Zr/Al/M=1/20/1 mol nisbətində,  $80^\circ\text{C}$  reaksiya temperaturunda, 3MPa etilen təzyiqində reaksiya məhsulu əsasən 92.3% C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> fraksiyasından ibarət olub, katalizatorun aktivliyi 2884,3 q oliqomer / q Zr s<sup>-1</sup> təşkil edir.

Həmçinin cədvəldən görüldüyü kimimodifikatorun sirkoniuma olan molyar nisbətinin sonrakı artımı aşağı molekül kütləli olefinlərin (buten-1 və heksen-1) miqdarının azalmasına, C<sub>8</sub> və daha yüksək oliqomerlərləşmə məhsullarının miqdarının isə artmasına səbəb olur. M/Zr = 2:1 molar nisbətində, alınan oliqomer məhsulun tərkibində buten-1 və heksen-1 miqdarı müvafiq olaraq 16,5 % və 36,8 % - ə qədər, katalizator aktivliyi isə 1808.6 q oliqomer / q Zr s<sup>-1</sup> kimi azalır. Komponentlərin mol nisbətinin Zr/M=3-ə kimi artırılması katalizatorun aktivliyinin 1390 q oliqomer / q Zr s<sup>-1</sup> və buten – 1 – in çıxımının 14.2% - ə kimi azalmasına səbəb olur. Bu zaman C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> olefin fraksiyasının miqdarı 75,5% - ə kimi azalır.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatlardan görüldüyü kimi modifikator kimi efirlərdən istifadə olunması katalitik sistemin aktivliyinə və alınan oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanmasına birbaşa təsir göstərir və bu nisbəti tənzimləməklə olefinlərin dar fraksiyalarının (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> və C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>) selektivliyini artırmaq mümkündür.

### **Abstract**

This work presents the results on the process of ethylene oligomerization using methyl ester of benzoic acid as a modifier of the zirconium-containing catalytic system. It is shown that the use of an appropriate modifier improves the selectivity of the process for narrow fractions of linear olefins.

### **Резюме**

В представленной работе приведены результаты о процессе олигомеризации этилена с использованием метилового эфира бензойной кислоты в качестве модификатора цирконийсодержащей каталитической системы. Показано, что соответствующий модификатор способствует повышению селективности процесса по узким фракциям линейных олефинов.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ПИРОКОНДЕНСАТА С УЧАСТИЕМ КАТАЛИЗАТОРА $AlCl_3$

*Ибрагимов Х.Д.<sup>1</sup>, Алиев Г.С.<sup>2</sup>, Тагиев Ф.Ф.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева НАНА

<sup>2</sup>Институт Катализа и Неорганической Химии им.акад. М.Нагиева НАНА

**Ключевые слова:** Олигомеризация пироконденсата, множественная регрессия, уравнения регрессии, модель регрессии в стандартном виде

Известно, что ненасыщенные углеводороды под воздействием каталитических систем олигомеризуясь, образует смолы, следовательно, ход процесса можно регулировать анализом выхода нефтеполимерных смол (НПС), при этом с увеличением глубины конверсии олефинов [1].

При исследовании влияния температуры, времени реакции и концентрации катализатора  $AlCl_3$  на процесс олигомеризации пироконденсата значение температуры изменялось от 30 до 80°C, концентрация катализатора варьировалась в пределах 0,5-3,0% масс, время реакции составляло 2-4 часа. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Влияние различных параметров на процесс олигомеризации пироконденсата в присутствии катализатора  $AlCl_3$  (содержание непредельных углеводородов – 32,0% масс)

Температура, °С	Концентрация катализатора, % масс	Время реакции, час	Содержание непредельных углеводородов, % масс	Выход сухого остатка, % масс
30	3,0	3,0	13,8	19,1
50	3,0	3,0	6,8	26,1
60	3,0	3,0	5,1	28,5
60	2,0	3,0	5,9	25,9
60	2,0	2,0	6,9	25,2
60	1,0	3,0	7,2	24,8
60	3,0	4,0	3,6	28,4
80	0,5	3,0	12,2	21,4
80	3,0	3,0	2,9	29,9
80	2,0	2,0	4,6	27,6
80	2,0	3,0	2,7	29,6

Как видно из таблицы, с повышением температуры процесса наблюдается уменьшение содержания непредельных углеводородов, что, в свою очередь, благотворно оказывается на выходе целевого продукта. Увеличение концентрации катализатора при постоянной температуре способствует увеличению выхода сухого остатка. Наиболее интенсивно процесс протекает в первые 2 часа.

Используя известный метод [2], построили уравнение множественной регрессии данного процесса для нахождения более чувствительный входной параметр. Вводили следующие обозначение для решения данного задания: температура –  $x_1$ , концентрация катализатора –  $x_2$ , время реакции –  $x_3$ , и выход сухого остатка –  $Y$ .

Вектор оценок коэффициентов регрессии равен

$Y(X) =$	6,635	-0,0394	-0,479	-1,036	308,9	6,085
	-0,0394	0,000444	0,00393	0,00105	19422	0,196
	-0,479	0,00393	0,165	-0,0485	715,3	2,624

	-1,036	0,00105	-0,0485	0,371	902,3	0,531
--	--------	---------	---------	-------	-------	-------

Полученная уравнения регрессии имеет вид:

$$Y = 6.0851 + 0.1961X_1 + 2.6239X_2 + 0.5309X_3$$

Интерпретация коэффициентов регрессии представляется следующим образом: Свободный член уравнения оценивает агрегированное влияние прочих (кроме учтенных в модели  $x_i$ ) факторов на результат  $Y$  и означает, что  $Y$  при отсутствии  $x_i$  составила бы 6.0851. Коэффициент  $b_1$  указывает, что с увеличением температуры на  $1^\circ\text{C}$ , выход сухого остатка увеличивается на 0.1961%. Коэффициент  $b_2$  указывает, что с увеличением концентрации катализатора  $\text{AlCl}_3$  на 1%, выход увеличивается на 2.6239%. Коэффициент  $b_3$  указывает, что с увеличением времени реакции на 1 час, выход увеличивается на 0.5309%.

Также построена модель регрессии в стандартном масштабе, которая предполагает, что все значения исследуемых признаков переводятся в стандарты по формулам:

$$t_j = \frac{x_{ji} - \bar{x}_j}{S(x_j)}$$

где  $x_{ji}$  - значение переменной  $x_{ji}$  в  $i$ -ом наблюдении.

$$t_y = \frac{y_i - \bar{y}}{S(y)}$$

Таким образом, начало отсчета каждой стандартизованной переменной совмещается с ее средним значением, а в качестве единицы изменения принимается ее среднее квадратическое отклонение  $S$ . Если связь между переменными в естественном масштабе линейная, то изменение начала отсчета и единицы измерения этого свойства не нарушат, так что и стандартизованные переменные будут связаны линейным соотношением:

$$t_y = \sum \beta_i t_{x_i}$$

Для оценки  $\beta$ -коэффициентов применим МНК (метод наименьших квадратов). Учитывая полученных значений коэффициентов, стандартизованная форма уравнения регрессии будет иметь вид:

$$t_y = 0.953x_1 + 0.671x_2 + 0.0808x_3$$

Если параметры различны по своей сущности и имеют различные единицы измерения, то коэффициенты регрессии  $b_i$  при разных факторах являются несопоставимыми. Поэтому уравнение регрессии дополняют соизмеримыми показателями тесноты связи фактора с результатом, позволяющими ранжировать факторы по силе влияния на результат.

По максимальному  $\beta_i$  можно судить, какой параметр сильнее влияет на выход сухого остатка  $Y$ . В результате расчетов было получено уравнение множественной регрессии:  $Y = 6.0851 + 0.1961X_1 + 2.6239X_2 + 0.5309X_3$ . Интерпретация параметров модели можно провести следующим образом: увеличение температуры на  $1^\circ\text{C}$  приводит к увеличению выхода сухого остатка в среднем на 0.196%; увеличение концентрации катализатора  $\text{AlCl}_3$  на 1% приводит к увеличению выхода в среднем на 2.624%; увеличение времени реакции  $X_3$  на 1 час приводит к увеличению выхода в среднем на 0.531%. По максимальному коэффициенту  $\beta_1=0.953$  делаем вывод, что наибольшее влияние на выход процесса оказывает температура.

#### *Литература*

1. Х.Д.Ибрагимов, Т.А.Мамедова, Ф.А.Амиров, З.М.Ибрагимова, К.М. Ахундова, Г.С.Мухтарова. Анализ и перспективы развития переработки жидких продуктов пиролиза. Баку: «Элм», 2020 – 367 стр.
2. Норман Дрейпер, Гарри Смит. Прикладной регрессионный анализ, 3-е издание. Москва: 2016 – 912 стр.

## Резюме

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ПИРОКОНДЕНСАТА С УЧАСТИЕМ КАТАЛИЗАТОРА $AlCl_3$

*Ибрагимов Х.Д., Алиев Г.С., Тагиев Ф.Ф.*

Были проведены моделирования процесса олигомеризации пироконденсата с участием катализатора  $AlCl_3$ . Построены уравнения множественной регрессии данного процесса для нахождения более чувствительного входного параметра, а также для нахождения зависимости выхода сухого остатка от всех входных параметров: температуры реакционной среды, от концентрации катализатора и от времени реакции. Получены уравнения множественной регрессии и уравнения регрессии в стандартном виде. Установлено, что на выход сухого остатка больше других входных параметров влияет температура, при которой протекает процесс олигомеризации пироконденсата.

## Summary

### MODELING THE PYROCONDENSATE OLIGOMERISATION PROCESS WITH THE PARTICIPATION OF THE $AlCl_3$ CATALYSTS

*Ibrahimov H.C., Aliyev G.S., Tagiyev F.F.*

Modeling of the pyrocondensate oligomerisation process involving the  $AlCl_3$  catalyst were performed. Multiple regression equations for this process were constructed to find the more sensitive input parameter as well as to find the dependence of the dry residue yield on all input parameters: reaction medium temperature, catalyst concentration and reaction time. Multiple regression equations and standard regression equations were obtained. It was found that the dry residue yield is affected more than other input parameters by the temperature at which the pyrocondensate oligomerization proceeds.

## Xülasə

### $AlCl_3$ KATALIZATORUNUN İŞTİRAKI İLƏ PİROKONDENSATIN OLİQOMERLƏŞMƏ PROSESİNİN MODELƏŞDİRİLMƏSİ

*İbrahimov H.C., Aliyev Q.S., Tağıyev F.F.*

$AlCl_3$  katalizatorunun iştirakı ilə pirokondensatın oligomerləşmə prosesinin modelləşdirilməsi aparılmışdır. Bu proses üçün daha həssas bir giriş parametrlərini və eyni zamanda quru qalıq çıxımının bütün giriş parametrlərindən asılılığının tapılması üçün çoxsaylı regresiya tənlikləri qurulmuş, reaksiya mühitinin temperaturu, katalizatorun qatılığı və reaksiya müddəti yoxlanılmış, standart formada çoxsaylı regresiya tənlikləri əldə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, pirokondensatın oliqomerləşmə prosesinə quru qalıq çıxımına digər giriş parametrlərindən daha çox temperatur təsir göstərir.



# SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF STRUCTURE OF COMPLEX OF Cu(II) CHLORIDE WITH 2-AMINO-5-ETHYLE-1,3,4-THIADIAZOLE

*Kadirova Shakhnoza, Torambetov Batirbay, Parpiev Nusrat, Abdreymov Abdurakhman*

*Uzbekistan, Tashkent, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek  
[torambetov\\_b@mail.ru](mailto:torambetov_b@mail.ru)*

**Key words:** *synthesis, ligand, complex, spectroscopy, X-ray diffraction analysis, crystal, structure, inner sphere, intermolecular hydrogen bond.*

**Introduction.** In recent years, researchers have paid special attention to the synthesis and study of the physicochemical and biological properties of metal complex compounds with nitrogen- and sulfur-containing heterocyclic ligands, which is due to their great theoretical and practical significance. It is known that the heterocycles in importance occupy a leading position among the already known drugs and medicinal, synthetic and natural origin. The introduction of new functional groups into known drugs obtained based on heterocyclic compounds and the study of their effect on the change in biological activity is one of the urgent problems of modern chemistry.

It is known that substances with five-membered heterocycles in their structure, including the thiadiazole cycle, have a wide spectrum of biological activity. The sulfur atom of thiadiazole gives these compounds lipophilic properties, which ensures their permeability through biological membranes. Among thiadiazole derivatives, compounds with bronchodilator, anti-inflammatory, analgesic, antioxidant, antiviral, antibacterial and other types of activity are known [1-5].

The high complexing ability of thiadiazole derivatives is related with the presence of several sulfur and nitrogen atoms and the peculiarity of its structure, that is, the presence of unshared electron pairs and donor properties. They form complexes with elements which ions have partially unfilled d-orbitals or filled d-orbitals and a low positive charge, with different structures of polyhedra. In this aspect, the study of the complexing properties of thiadiazole derivatives is relevant in the sphere of determining the features of the molecular and electronic structure of the initial ligands and the stereochemistry of the coordination polyhedron.

**Objects and methods of research.** This work is devoted to the synthesis, study of the structure and properties of the new complex  $[Cu(L)_4Cl]Cl$ , where L - 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole, by methods IR-spectroscopy and SC-XRD.

Ligand L - 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole was synthesized by the method [6] yield: 91%,  $T_{melt.} \sim 130-132^\circ C$ .

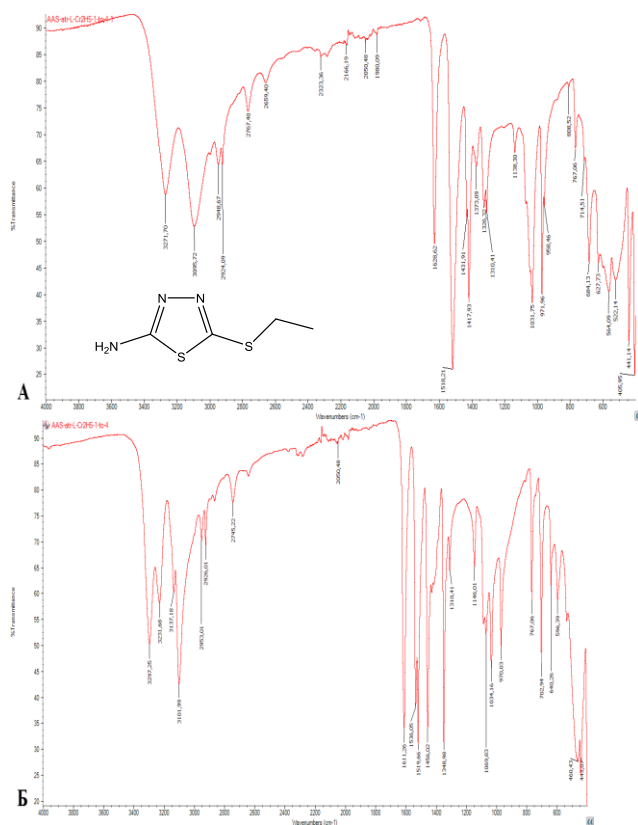
Synthesis of the complex:  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  and 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole in a molar ratio 1:4 dissolved separately in methanol (by 3 ml each) and heated, the solutions were mixed while hot, the color of the solution immediately changed from light green to dark green. The solution was left to crystallize. Single crystals of the complex suitable for X-ray diffraction analysis were obtained by slow evaporation of the solution for 15 days.  $T_{melt.} \sim 180-182^\circ C$ . Elemental analysis results, found/calc: C - 24.66/24.65 %, H - 3.62/3.6 %, Cu - 8.15/8.21 %, N - 21.57/21.56 %, S - 32.91/32.86 % Cl - 9.10/9.11 %.

**Results and its discussion.** To establish the coordination center, the IR spectra of the ligand and the complex based on it were taken (Fig. 1). The interpretation of the IR spectrum

showed that the absorption bands of symmetric stretching vibrations of the C = N bond of the cycle at 1628 cm<sup>-1</sup> undergo significant changes, shifting to the low-frequency region of 1611 cm<sup>-1</sup> with a difference of ~ 17 cm<sup>-1</sup> in comparison with their position in the IR - spectrum of the free ligand (Table 1). Also, in the IR spectrum of the complex, in difference to the spectrum of the free ligand in the low-frequency region at 443 cm<sup>-1</sup>, a new absorption band appears, attributed to the vibrations of the M–N bond. [7].

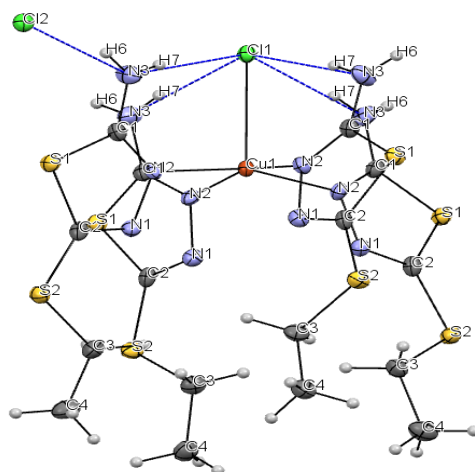
**Table 1**  
**The main assignments of absorption bands in the IR spectra of the ligand and the complex based on it., (sm<sup>-1</sup>)**

Compound	$\nu_s(\text{C}=\text{N})$	$\delta\text{NH}_2$	$\nu$ (-N-N=)	$\nu$ (C-S)	$\nu(\text{N-H})$ $\nu$ (C-H)	$\nu$ (M-N)
L	1628	1518	1031	684	3271 3095	-
[Cu(L) <sub>4</sub> Cl]Cl	1611	1519	1034	702	3297 3101	460



**Fig. 1. IR-spectrum of ligand (A) and complex (B) based on it.**

To establish the structure of the synthesized complex, SC-XRD analysis was carried out. The structure of the complex was solved using the computer programs APEX3, SHELXL [8-9].



**Рис. 2. Spatial structure of the complex  $[\text{Cu}(\text{L})_4\text{Cl}]\text{Cl}$**

Crystals  $[\text{Cu}(\text{L})_4\text{Cl}]\text{Cl}$  have an ion-molecular structure. The complex crystallizes in the tetragonal system, and in the independent part of the unit cell participate one ligand L molecule, a Cu metal ion with a multiplicity of 0.25, and Cl ions in two positions with a multiplicity of 0.25 (Table 2). The latter are in particular positions - on the axes of symmetry of the fourth order, and this transformation forms an ion-molecular complex. In the  $[\text{Cu}(\text{L})_4\text{Cl}]\text{Cl}$  compound, the coordination sphere of the complex polyhedron is occupied by four nitrogen atoms  $\text{N}^2$  of four heterocyclic ligands (L), located in the one (coordination) plane. Planar L molecules are located almost perpendicular to this plane, but with slight twisting relative to it (the plane of the  $\text{Cl}^1\text{CuN}^2$  atoms). Herewith, all amines are *syn*-located. In addition, one of the acidoligands ( $\text{Cl}^-$  ion) is drawn into this coordination sphere, while the other Cl - ion is displaced into the outer coordination sphere (Fig. 2). Thus, the inner coordination sphere of the complex has the shape of a tetragonal pyramid: at the sites of its base are nitrogen atoms of the ligands L, and at the top of the pyramid there is a chlorine ion.

The Cu... Cl ionic bond distance in our case is 2.682 Å, and it approaches the distance observed in the molecular ion  $[\text{CuCl}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_4]\text{Cl}$  at 2.574 Å [10]. Apparently, the pulling of the chlorine ion into the internal coordination leads to distortion of the  $\text{MeN}_4$  coordination plane, which is reflected in a decrease in the N – Cu – N coordination angles (88.69 and 162.63°) (Table 3) compared to the correct angles of 90 and 180°. The getting out of the Cu atom from the plane of the other four  $\text{N}^2$  atoms towards  $\text{Cl}^1$  is 0.3064 Å. The Cl1 atom, in turn, participates in the formation of an intramolecular hydrogen bond with the H-atoms of four amines  $\text{N}^3$  simultaneously: distances are  $\text{N}^3 \dots \text{Cl}^1$  - 195 Å,  $\text{H}^7 \dots \text{Cl}^1$  - 2.36 Å, and the angle  $\text{N}^3\text{-H}^7 \dots \text{Cl}^1$  is 155.35 °.

The lengths of the Cu - N coordination bonds are 2.023 (2) Å. They are slightly shortened in comparison with bonds in related complexes, for example, in complex tetra- $\mu$ -acetato-bis[(5-amino-2-methylsulfanyl-1,3,4-thiadiazole- $\kappa\text{N}^1$ )copper(II)], these bonds take the value 2.180 (3) Å, which corresponds to the sum of their covalent radii. This elongation is apparently associated with the presence of additional Cu - Cl coordination.

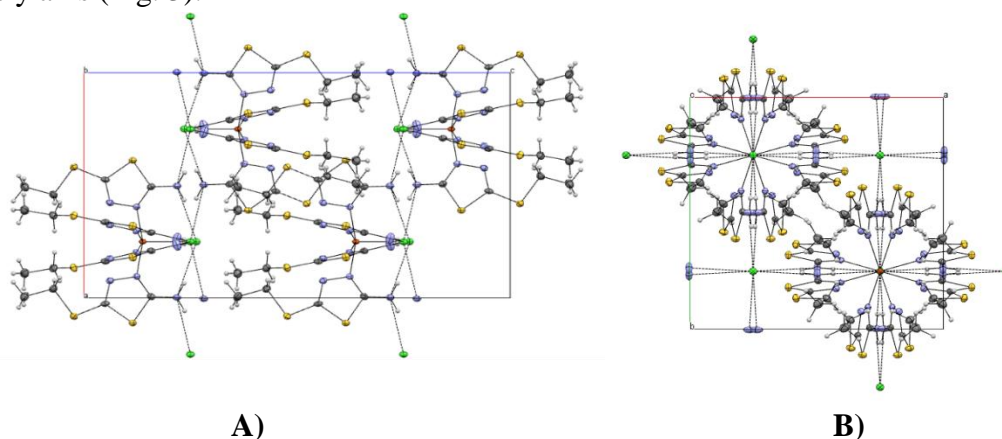
**Table 2**

**Basic crystallographic parameters and characteristics of an X-ray diffraction experiment for structure  $[\text{Cu}(\text{L})_4\text{Cl}]\text{Cl}$**

Molecular Formula	$\text{CuC}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{S}_8\text{Cl}_2$	Crystal dimensions (mm)	0.19x0.13x0.70
-------------------	--	-------------------------	----------------

$M_r, \text{g/mol}^{-1}$	779.42	$T_{\min}, T_{\max}$	0.777, 0.908
Syngonia	Tetragonal	$\mu_{\text{exp}} (\text{mm}^{-1})$	1.401
Space group	$P4/ncc$	Reflections	1422
Z	4	Reflections c $I > 2\sigma(I)$	1064
$a = b, \text{\AA}$	12.277(2)	$R_1(I > 2\sigma(I)$ and all)	0.1658 (0.0646)
$c, \text{\AA}$	21.269(4)	$wR_2$	0.0720 (0.0769)
$\alpha, \beta, \gamma (\text{\circ})$	90, 90, 90	S	1.101
$V, \text{\AA}^3$	3206.0(12)	$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (e \text{\AA}^{-3})$	0.718, -0.620
$\rho, \text{g/cm}^3$	1.615		

In the crystal structure of  $[\text{Cu}(\text{L})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ , in addition to the above intramolecular hydrogen bonds, there are also intermolecular H-bonds. The second chlorine ion, located in the outer sphere of the complex, is hydrogen bonded with another (not participating in the intramolecular hydrogen bond) atom  $\text{H}^6$  of the amine  $\text{N}^3$ . The parameters of this H-bond are as follows: the  $\text{N}^3 \dots \text{Cl}$  distance is 3.178  $\text{\AA}$ ,  $\text{H}^6 \dots \text{Cl}$  - 2.39  $\text{\AA}$ , and the  $\text{Cl} \dots \text{H}^6 - \text{N}^3$  angle is 171.36°. The outer ion ( $\text{Cl}^2$ ) is also located on the fourth-order axis; therefore, this transformation in the crystal packing forms a layer perpendicular to the fourth-order symmetry axis (Fig. 3).



**Fig. 3. Packing of structural unit cells.**  
Pictures from A) “b” and B) “c” axis.

**Table 3**

**Bond lengths and bond angles in the structure of  $[\text{Cu}(\text{L})_4\text{Cl}]\text{Cl}$**

Bond	d, $\text{\AA}$	Bond	d, $\text{\AA}$	Bond	d, $\text{\AA}$
$\text{Cu}^1 - \text{Cl}^1$	2,682	$\text{N}^1 - \text{N}^2$	1.385(6)	$\text{N}^3 - \text{H}^6$	0.83(7)
$\text{Cu}^1 - \text{N}^2$	2,009	$\text{N}^1 - \text{C}^2$	1.293(6)	$\text{N}^3 - \text{H}^7$	0.85(6)
$\text{S}^1 - \text{C}^2$	1.745(5)	$\text{N}^2 - \text{C}^1$	1.315(6)	$\text{C}^3 - \text{H}^{3A}$	0,970
$\text{S}^1 - \text{C}^1$	1.745(5)	$\text{N}^3 - \text{C}^1$	1.327(6)	$\text{C}^3 - \text{H}^{3B}$	0,971
$\text{S}^2 - \text{C}^2$	1.733(5)	$\text{C}^3 - \text{C}^4$	1.522(8)	$\text{C}^4 - \text{H}^{4A}$	0,960
$\text{S}^2 - \text{C}^3$	1.814(5)				
Angle	$\omega$ , deg	Angle	$\omega$ , deg	Angle	$\omega$ , deg

Cl <sup>1</sup> -Cu <sup>1</sup> -N <sup>2</sup>	98,7	C <sup>1</sup> -N <sup>3</sup> -H <sup>7</sup>	113(4)	H <sup>3B</sup> -C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	110,3
N <sup>2</sup> -Cu <sup>1</sup> -N <sup>2</sup>	162,6	H <sup>6</sup> -N <sup>3</sup> -H <sup>7</sup>	127(6)	S <sup>1</sup> -C <sup>1</sup> -N <sup>2</sup>	112.6(3)
N <sup>2</sup> -Cu <sup>1</sup> -N <sup>2</sup>	88,7	S <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> -S <sup>2</sup>	119.9(3)	S <sup>1</sup> -C <sup>1</sup> -N <sup>3</sup>	122.1(4)
C <sup>2</sup> -S <sup>1</sup> -C <sup>1</sup>	86.9(2)	S <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> -N <sup>1</sup>	114.7(4)	N <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> -N <sup>3</sup>	125.3(4)
C <sup>2</sup> -S <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	100.6(2)	S <sup>2</sup> -C <sup>2</sup> -N <sup>1</sup>	125.3(4)	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> -H <sup>4A</sup>	109,4
N <sup>2</sup> -N <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	111.8(4)	S <sup>2</sup> -C <sup>3</sup> -H <sup>3A</sup>	110,1	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> -H <sup>4B</sup>	109,5
Cu <sup>1</sup> -N <sup>2</sup> -N <sup>1</sup>	111,6	S <sup>2</sup> -C <sup>3</sup> -H <sup>3B</sup>	110,1	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> -H <sup>4C</sup>	109,5
Cu <sup>1</sup> -N <sup>2</sup> -C <sup>1</sup>	133,2	S <sup>2</sup> -C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	107.7(4)	H <sup>4A</sup> -C <sup>4</sup> -H <sup>4B</sup>	109,5
N <sup>1</sup> -N <sup>2</sup> -C <sup>1</sup>	114.0(4)	H <sup>3A</sup> -C <sup>3</sup> -H <sup>3B</sup>	108,5	H <sup>4A</sup> -C <sup>4</sup> -H <sup>4C</sup>	109,5
C <sup>1</sup> -N <sup>3</sup> -H <sup>6</sup>	120(5)	H <sup>3A</sup> -C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	110,2	H <sup>4B</sup> -C <sup>4</sup> -H <sup>4C</sup>	109,4

**Conclusion:** Thus, summarizing the above, it can be noted that copper (II) chloride forms a complex with a tetragonal pyramidal structure [Cu(L)<sub>4</sub>Cl]Cl with 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole, in the inner sphere which four ligand molecules are coordinated to the complexing ion; the fifth position is occupied by a chlorine atom, the second chlorine atom is located in the outer sphere, and a complex of the cationic type is formed.

**Summary.** This paper presents the results on the synthesis and study of the structure of a new mononuclear complex of copper chloride with 2-amino 5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole. Using the methods of IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis, the structure of the complex was studied. It was shown that copper (II) chloride forms a five-coordination complex with a tetragonal-pyramidal structure with 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole, in the inner sphere of which four ligand molecules are coordinated to the complexing agent; the fifth position is occupied by a chlorine atom, the second chlorine atom is located in the outer sphere forming a cationic complex.

#### Reference:

1. Abdel-Wahab, B. F., Abdel-Aziz, H. A., & Ahmed, E. M. Synthesis and antimicrobial evaluation of some 1,3-thiazole, 1,3,4-thiadiazole, 1,2,4-triazole, and 1,2,4-triazolo[3,4-b][1,3,4]-thiadiazine derivatives including a 5-(benzofuran-2-yl)-1-phenylpyrazole moiety // Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly, 2008.-140(6), 601–605.
2. Kazaishvili Y. G., Demidova M. A. Estimation of analgetic activity of new derivatives thiodiazole // Modern Problems of Science and Education. Surgery. 2012. - № 6, URL: [www.science-education.ru/106-7306](http://www.science-education.ru/106-7306).
3. Joseph, A., Shah, C. S., Kumar, S. S., Alex, A. T., Maliyakkal, N., Moorkoth, S., & Mathew, J. E. Synthesis, in vitro anticancer and antioxidant activity of thiadiazole substituted thiazolidin-4-ones // Acta Pharmaceutica, 2013.-63(3), 397–408.
4. Altıntop, M.D., Sever, B., Özdemir, A., Ilgın, S., Atlı, Ö., Turan-Zitouni, G. & Kaplancıklı, Z.A. (2018). Synthesis and Evaluation of a Series of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives as Potential Anticancer Agents // *Anticancer Agents Med Chem.* 18, 1606-1616.
5. Karaburun, A., Acar Çevik, U., Osmaniye, D., Sağlık, B., Kaya Çavuşoğlu, B., Levent, S., Kaplancıklı, Z. Synthesis and Evaluation of New 1,3,4-Thiadiazole Derivatives as Potent Antifungal Agents // *Molecules*, 2018.-23(12), 3129.

6. Toshmurodov T.T., Ziyaev A.A., Elmurodov B.Zh., Ismailova D.S., Kurbanova E.R. Highly Selective Synthesis and Fungicidal Activity of the Novel 2-Alkylthio-5-Amino-1,3,4-Thiadiazoles // Journal of Chemistry and Chemical Sciences, 2016.-Vol.6(3), 199-204.
7. Nakomoto K. infrared spectra of inorganic and coordination compounds //M.: Mir, 1996. - 204 p.
8. BRUKER. DOC-M86-EXX229 APEX3 Software User Manual // 2016. Germany
9. Sheldrick, G. M. (2015). SHELXT– Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallographica. Section A Foundations and Advances, 71(1), 3–8.
10. Lynch, D. E., & Ewington, J. Tetrakis(2-amino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole-N3)chlorocopper(II) chloride monohydrate and tetrakis(2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole-N3)chlorocopper(II) chloride. Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications, 2001.-57(9), 1032–1035.
11. Torambetov B., Kadirova Sh., Toshmurodov T., Ashurov J., Parpiev N., A. Ziyaev. Crystal structure of tetra- $\mu$ -acetato-bis[(5-amino-2-methylsulfanyl-1,3,4-thiadiazole- $kN^1$ )copper(II)] // Acta Crystallography Crystallographic Communications E Acta Cryst. (2019). E75, 1239–1242. doi.org/10.1107/ S2056989019010272.

## AVTOMOBİL NƏQLİYYATI VASİTƏLƏRİNDƏN ATILAN QAZLARIN KATALİTİK OKSİDLƏŞDİRİLMƏSİ

**Məlikova İ.H., Nəsiri F.M., Aykan N.F., Calahlı A.M., Musazadə K.Ş., Yunisova F.Ə., Əliyeva N.R., Məcidova D.S.**

*Azərbaycan Milli EA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu; AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr., 113. e-mail: [iradam@rambler.ru](mailto:iradam@rambler.ru)*

**Açar sözlər:** katalizator, karbohidrogenlər, katalitik sistemlər, monooksid, propan.

**Keywords:** catalyst, organic compounds, catalytic systems, monoxide, propane.

**Ключевые слова:** катализатор, органические соединения, каталитические системы, монооксид, пропан.

İlk dəfə olaraq yeni tip tərkibində qiymətli metal oksidləri saxlamayan katalitik sistemlər konstruksiya edilmiş, onların karbon monooksidin tullantı qazlarında tam zərərsizləşdirilməsi və digər uçucu karboridrogenlərlə birlikdə dərin oksidləşmə prosesinin mümkünlüyü göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> üzərinə çökdürülmüş əsasını vanadium, fosfor oksidləri təşkil edən katalizatorların aktivliyi onların Cu, Cr, Co, Zn oksidləri ilə modifikasiyası nəticəsində 30-40% yüksələrək dərin oksidləşmə prosesinin konversiyasını 95-100%-ə çatdırırlar.

Sənaye proseslərindən və avtomobil nəqliyyatı vasitələrindən atmosferə çoxlu miqdarda CO, NO<sub>x</sub>, karbohidrogenlər, üzvi birləşmələr atılaraq ətraf mühitin çirklənməsinə səbəb olur. Ətraf mühitə atılan toksiki qazların çox hissəsi metallurjiya, istilik-energetik müəssisələrinin (~50%), son dövrlərdə isə dünyada avtomobil nəqliyyatının sürətli inkişafı sahəsində isə onun payına (~20%) düşür [1-6]. Bu istiqamətdə ən mühüm problem yüksək effektivə malik olan və ucuz başa gələn katalitik sistemlərin tətbiq edilməsidir. Avtomobil nəqliyyatının sürətli inkişafı daşınmaların əksəriyyətinin bu növün üzərinə düşməsi, bütün təsərrüfat sahələrində onların müxtəlif texniki növlərindən istifadə və insanların istifadə etdiyi ən kütləvi nəqliyyat növü olması ilə əlaqədardır. Odur ki, bu avtomobil vasitələrinin istismarı zamanı işlənmiş qazların tərkibində ətraf mühitə çoxlu miqdarda zəhərli maddələrin atılması qaçılmazdır.

Sənaye müəssisələrində və avtomobil nəqliyyatı vasitələrindən ətraf mühitə atılan tullantı qazlarının miqdarı ildən ilə yüksəlməkdə davam edir. Xüsusilə daxili yanma mühərriklərindən 0,3–12% karbon monooksid, 0,5–1.0%NO<sub>x</sub> qazları, 0, 2–3% C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, 0,1–3% üzvi birləşmələr, 3–10% su buxarı, 1–15% qurum və karbon qazı, dizel yanacağı ilə işləyənlərdən əlavə olaraq SO<sub>2</sub> də ətraf mühitə atılır. Tullantı qazlarının tərkibində bu kimi bir çox zərərli qazların ətraf mühitə atılmasının normaları və miqdarlarına bir çox «avro» standartları qoyulsa da, əksər hallarda onlara riayət olunmur ki, bu da bir sıra problemlərlə bağlıdır.

Avtonəqliyyat vasitələrinin işlənmiş qazların və digər tullantıların tərkibindəki CO, NO<sub>x</sub> və s. tullantıların zərərsizləşdirilməsi hal-hazırda əlvan və nadir metallar əsasında hazırlanmış katalizatorların iştirakı ilə aparılır. Bu katalizatorlar digər tərkibdə olan katalizatorlardan, yəni oksid katalizatorlar, digər metal saxlayan sistemlərdən yüksək aktivlikləri ilə seçilsə də, onların gələcək perspektivlikləri həm iqtisadi baxımdan, həm də onların ehtiyatlarının azalması baxımından məhdud hesab olunur.

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

Vanadium, molibden, fosfor oksidləri əsasında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> üzərinə çökdürülmüş və bir sıra promotorlar əlavə olunaraq katalitik sistemlərin alınması və CO-nun oksidləşməsi prosesində onların aktivliyinin öyrənilməsi, alınan maddələrin analizi, təcrübələrin aparılması və digər texniki məsələlər bizim tərəfimizdən öyrənilmişdir. İlkin olaraq əsas kimi götürülən vanadiurn-fosfor katalizatoru sintez olunmuşdur. Katalizator nümunələri məlum üsullarla alınaraq alüminium oksid və silisium oksid üzərinə çökdürülmüş və hopdurulmuşdur. Daha sonra katalizatorlar məlum üsullarla termiki işlənmədən keçmişdir. Bundan sonra katalizator soyudularaq xırdalanır, ələnilir və bızə lazım olan 0,2–0.8 mm ölçülü (və ya 0.2–0.4; 0.4–0,6; 0.6–0,8 mm) hissələrə ayrılır. Bu cür katalizator nümunələri «yeni sintez olunmuş» nümunələr kimi adlandırılır. Bu zaman götürülmüş ilkin maddələrdən asılı olaraq V:P = 1:10 kimi nisbətində katalizator nümunələri alınır. Qeyd edək ki, daşıyıcılar üzərinə çökdürülmüş və ya hopdurulmuş əsas aktiv kütlə ümumi katalitik sistemin 8-10%-ni təşkil edir.

Sintez olunmuş katalitik sistemlərin CO-nun, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> karbohidrogenlərinin və NO<sub>x</sub> qazlarının çevrilməsi, oksidləşməsi reaksiyalarında aktivliyinin və kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqi açıq axınlı və impuls sistemli reaktorlarda aparılmışdır.

Qaz qarışıqları CO+He, O<sub>2</sub>+He, CO<sub>2</sub>+He, CO+O<sub>2</sub>+He, NO+He, NO<sub>2</sub>+He, CH<sub>4</sub>+He, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+He, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+He, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>+He və onların qarışığı müəyyən həcmi qatılıqlarda (həcm%) hazırlanmış və hava balonlarına doldurulmuşdur. Bəziləri isə bilavasitə reaksiyalardan əvvəl məlum metodlarla hazırlanaraq sistemə verilmişdir. Qaz qarışıqları CO (0.5–5,0%), CO<sub>2</sub>(2-15%), O<sub>2</sub>(1-20%), C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>(0,5–2,0%), H<sub>2</sub>O(1-20%), NO-200-600<sub>ppm</sub>, NO<sub>2</sub>–200–1000ppm, tərkibində götürülmüşdür ki, bu həm real avtomobil, həm istilik enerjisi müəssisələri, həm də neft ayırma, neft-kimya sənaye müəssisələrinin tullantı qazlarının tərkibinə yaxındır. Eyni zamanda kinetik tədqiqatlarda qazların model kimi ayrıca hazırlanmış qarışıqlarından istifadə olunmuşdur. CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> və karbohidrogenlərin analizi AMX-beed (kalorometr) və SVET-500 xromotoqraflarında aparılmışdır. Qaz daşıyıcı He (helium), alınan CO, CO<sub>2</sub> və karbohidrogenlərin ayrılması "Poropak Q" ilə doldurulmuş kolonda (uzunluğu 3,0 m) 30-90°C-də proqramlaşmış temperatur (3°C/dəq) rejimində aparılmışdır. Qeyd edək ki, karbon monooksid qatı sulfat turşusunun qarışqa turşusuna təsirindən alınmış O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> və CO isə paralel kolonda NaX seoliti (uzunluq 1.2 m) He-un sürəti 50 ml/dəq, N<sub>2</sub>O və NO<sub>2</sub> isə CKT markalı aktivləşmiş kömürdən istifadə etməklə analiz edilmişdir. Digər üzvi birləşmələr, aseton, benzol, toluol, xlorbenzollar və digər nümunələr götürülməklə 3m kolonda xromoton üzərində SE-30 olan daşıyıcı-adsorbentdən istifadə etməklə analiz edilmişdir.

Sintez olunaraq aktivləşdirilmiş (I); üzərinə promotorlar əlavə edilmiş (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> və ya Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (II); dezaktivləşməyə məruz qalmış (III) nümunələrinin adsorbsiya izotermi, izotermi,

desorbsiya ayrılmasının qurulması, katalizator məsələlərinin həcmələrinin onların ölçülərindən asılı paylanma qanunauyğunluqları, BET üsulu ilə səthin təyini və s. tədqiq edilmişdir.

Alınmış nəticələrdən görüldüyü kimi I və II nümunələrinin qiymətləri bir-birindən həm adsorbsiya, həm də desorbsiya zamanı kəskin fərqlənmişdir, lakin III nümunənin, yəni qismən dezaktivləşməyə məruz qalmış katalizatorun səthinin və məsələlərinin həcmənin paylanması I və II nümunələrindən fərqlənir. Qeyd edək ki, Co və Cr oksidləri əlavə olunmuş nümunələr üçün adsorbsiya və desorbsiya izotermlərinin nisbi təzyiqdən P/P<sub>0</sub> asılı paylanması və P/P<sub>0</sub> asılı paylanması məlum qanunauyğunluqlar üzrə baş verməsi də göstərilmişdir.

Sintez olunmuş katalitik sistemlərin aktivliyi ilkin olaraq 673–723 K temperaturda, 8000-10000 saat<sup>-1</sup> həcmi sürət intervalında yoxlanılmışdır. Bütün hallarda bazis hissə kimi V–P–O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> və V–P–O/SiO<sub>2</sub> katalitik sistemləri götürülərək müxtəlif promotorların onların aktivliyinə təsiri öyrənilmişdir (cədvəl 1).

Nəticələrin analizindən görüldüyü kimi V–P–Q/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> və V–P–O/SiO<sub>2</sub> üzərinə bir və iki növ promotorlar əlavə edilərək CO-nun və propanın çevrilməsi prosesində aktivlikləri tədqiq olunmuşdur. Əlavə edilmiş promotorların miqdarı 1–3%-dir. V -P- V–P–Q/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> və V–P–O/SiO<sub>2</sub> katalizatoru üzərinə ilkin olaraq MgO əlavə edildikdən sonra əlavə edilmiş Zn, Mn, Cu, Co, Cr, Ni oksidləri əsasında katalitik sistemlər 50-70%-dən çox aktivlik göstərmişlər. İlk əlavə edilən MgO-un NiO ilə əvəz edildikdə də sonradan hansı əlavələr edilsə də, CO-nun və C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-in konversiyalarını bir qədər artırırsa da (70–76%), əsaslı dəyişiklik baş verməmişdir.

**Cədvəl 1.**

Karbonmonooksid və propanın oksidləşməsi reaksiyaları üçün sintez olunmuş katalitik sistemlərin aktivliyinin daşıyıcıların və əlavə edilən promotorların təbiətindən asılılığı

Katalizator	promotor		T, K	V, saat <sup>-1</sup>	Konversiya, %	
	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>			CO	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
V–P–O/SiO <sub>2</sub>	–	–	573	8000	40	50
	–	Zn	573	8000	45	54
	Mg	–	673	8000	45	56
	Co	–	673	8000	50	58
	–	Cu	673	8000	68	62
	Cr	–	673	8000	68	61
	Ni	–	673	8000	52	48
	–	Zn	723	10000	50	55
	Co	–	723	10000	54	62
	–	Cu	723	10000	70	65
	Cr	–	723	10000	74	66
V–P–O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	673	8000	42	52
	Mg	–	723	10000	46	60
	–	Zn	673	8000	48	61
	Ni	–	673	8000	80	54
	–	Cu	723	10000	55	60
	Cr	–	673	8000	70	65
	Cr	–	673	8000	70	66
	–	Cu	723	10000	76	70
	–	–	723	10000	72	68
V–P–O/SiO <sub>2</sub>	Mg	Zn	673	8000	47	54
	Mg	Cu	673	8000	70	64
	Mg	Co	673	8000	52	56
	Mg	Co	723	10000	60	65
	Mg	Cr	673	8000	72	65



	Zn	Cu	673	8000	75	78
	Zn	Co	723	10000	60	60
	Zn	Cr	723	10000	62	60
	Ni	Co	723	10000	73	65
V-P-O/SiO <sub>2</sub>	Cu	Co	673	8000	80	73
	Co	Cu	723	10000	82	73
	Cu	Cr	673	8000	92	90
	Cu	Cr	723	10000	96	96
	Co	Cr	673	8000	84	90
	Co	Mn	723	10000	78	70
V-P-O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu	Cr	673	8000	96	97
	Cu	Cr	723	10000	97	95
	Cu	Co	673	8000	88	83
	Co	Cr	673	8000	90	84
	Cr	Co	723	10000	92	84
	Mg	Cu	673	8000	70	68
	Mg	Co	723	10000	64	70

Cədvəldəki nəticələrdən göründüyü kimi 1–3% CuO və sonra da 1–3% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> və ya Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> əlavə edilməklə alınmış katalitik sistemlər istər karbon monooksidin konversiyasında, istərsə də propanın çevrilməsində yüksək 90–95% aktivlik nümayiş etdirmişlər.

Tərəfimizdən ilkin olaraq karbon monooksidin oksigenlə nisbətinin CO:O<sub>2</sub> oksidləşmə reaksiyasına təsiri öyrənilmişdir (cədvəl 2).

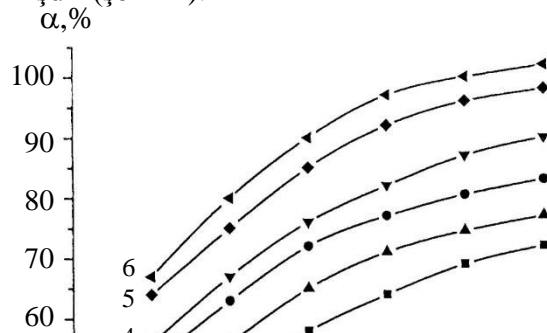
**Cədvəl 2.**

CO:O<sub>2</sub> nisbətinin karbon monooksidin konversiyasına təsiri T=713K, V=10000 saat<sup>-1</sup>

Katalizatorlar	CO:O <sub>2</sub> nisbətlərində CO-nun konversiyası				
	0.5:1	1:1	1:5	1:10	1:20
V-P-O/SiO <sub>2</sub>	3	13	18	27	46
V-P-Q/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	15	20	34	48
V-P-Q/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2%Mg	6	15	31	53	61
V-P-Q/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2%Cu	8	20	41	81	87
V-P-Q/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1%Cu	7	18	37	73	86
V-P-Q/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2%Cu+2%Cr	10	50	80	98	100
V-P-Q/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2%Cu+1%Cr	8	46	64	83	93

İlkin mərhələdə sintez olunmuş və yüksək aktivlik nümayiş etdirmiş katalitik sistemlərdən bəziləri seçilərək onların səthində CO:O<sub>2</sub>=0,5–1:20 nisbətləri intervalında oksidləşmə reaksiyası tədqiq edilmişdir (cədvəl2). Nəticələrdən görünür ki, CO:O<sub>2</sub>=0.5:1 və 1:1 nisbətlərində CO-nun konversiyası V-P-O/SiO<sub>2</sub> və V-P-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatorların iştirakı ilə çox aşağıdır.

Daha sonra sənaye qaz tullantılarında və avtomobil yanacaqlarının tərkibində bir çox üzvi birləşmələrin, o cümlədən izopropil spirtinin, asetonun, benzolun, monoxlor və dixlorbenzolun, toluolun mövcud olduğunu nəzərə alaraq, digər karbohidrogenlərlə yanaşı onların da oksidləşmə proseslərinin öyrənilməsi çox vacib problemlərdən hesab olunur. Ən yaxşı nəticələr burada da V-P-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CuO+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalitik sistemləri göstərmişdir (şəkil 1).

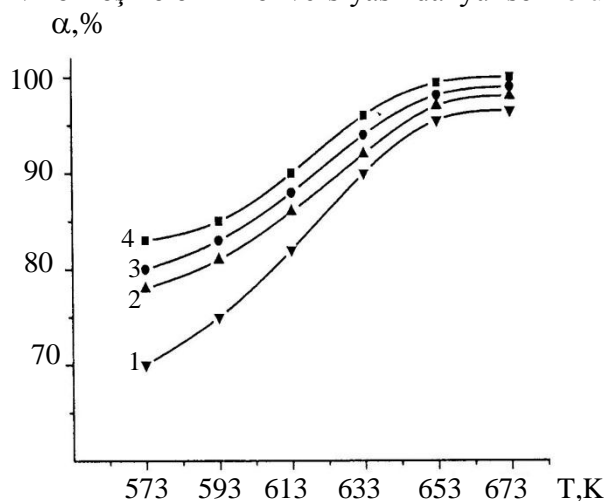


**Şəkil 1.** Müxtəlif katalitik sistemlərin üzvi birləşmələrin (aseton, izopropil spirti, benzollar) oksidləşməsi prosesində aktivlikləri.  $\text{CO}:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2:\text{C}_x\text{H}_y=1:20:5:10:6$ .

1–V-P-O/SiO<sub>2</sub>+Mg, 2– V-P-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CuO, 3– V-P-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZnO, 4– V-P-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5–V-P-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+1%Cu+1%Cr, 6– V-P-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2%Cu+2%Cr.

Seçilmiş bu aktiv katalitik sistemin üzərində qeyd olunmuş karbohidrogenlərlə birlikdə digər üzvi birləşmələrin də konversiyasını öyrənmişik. Buradan da aydın olur ki, temperaturun 633-

673 K qiymətlərində CO-nun 100%-lik konversiyası, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-nün 95–96%-lik konversiyası həddində üzvi birləşmələrin konversiyası da yüksək olub 97–98% təşkil edir (şəkil 2).



**Şəkil 2.** V-P-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2%Cu+2%Cr katalitik sistemi üzərində karbohidrogenlər, CO və üzvi birləşmələrin oksidləşmə temperaturunun təsiri. 1–CO, 2–C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 3–C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 4–üzvi birləşmələr (aseton, i-spirti, benzol, dixlorbenzol, toluol).

CO:O<sub>2</sub>=1:1 və 1:2 mol nisbətlərində kataliz çox zəif sürətlə gedir və praktiki olaraq iki impulsdan sonra stabilləşir. CO:O=1:5 nisbətində CO-nun oksidləşməsi 2 dəfə artsa da, yenə də çox yüksək sürət müşahidə olunmur. Lakin CO:O<sub>2</sub>=1:10 və daha çox 1:20 nisbətində kinetik əyrinin xarakteri dəyişməsə də, katalizin yüksək sürətlə getməsi müşahidə olunur.

## NƏTİCƏ

Karbon monooksidin, karbohidrogenlərin, su buxarının, karbon qazının real qaz qarışıqlarına yaxın olan nisbətində (CO:O<sub>2</sub>:C<sub>x</sub>H<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O–1:15:6:12:6) oksidləşməsində 95–98% CO-nun, 80–85% C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-nin çevrilməsini təmin edən aktiv katalitik sistemlər və optimal şərait müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, tərkibində Pt, Pd, Au və s. qiymətli metallar saxlayan katalizatorlarla müqayisədə bizim aldığımız katalitik sistemlər 200–300K aşağı temperaturda, yəni 500–700K-də yüksək aktivlik göstərir.

## ƏDƏBİYYAT

- Ибрагимов И.С., Эфенди А.Дж., Меликова И.Г., Розовский А.Я., Шахтактинский Т.Н. Каталитическое окисление СО на поверхности окисных катализаторов. //Азерб.хим.журн. 2004. №2. С. 89–94
- Любушкин Р.А. Окисление СО на Се содержащих катализаторах /Автореф. Дисс....на соиск. уч. степ. канд. хим.наук. /Рос.ун-т Дружбы народов. Москва, 2006. с. 17.
- Sébastien Royer Dr., Daniel Duprez Dr. // Chem.Cat.Chem. 2011. №3. С.24–65
- Fernando Mariño, Claude Descorme, Daniel Duprez //Journal Applied Catalysis B: Environmental. 2004. Т. 54. С. 59–66
- Matthew P. Woods, Preshit Gawade, Bing Tan, Umit S. Ozkan //Journal Applied Catalysis B: Environmental. 2010. V.97. P. 28–35
- Abolfazl Biabani-Ravandi a, Mehran Rezaei a,b,† , Zohreh Fattah //Journal Chemical Engineering Journal. 2013. V.219. P. 124–130

### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГАЗА, ВЫБРАСЫВАЕМОГО ПРОМЫШЛЕННЫМИ ОТХОДАМИ И АВТОТРАНСПОРТНЫМИ СРЕДСТВАМИ

*Меликова И.Г., Насири Ф.М., Айкан Н.Ф., Салахлы А.М., Мусазде К.Ш., Юнисова Ф.А., Алиева Н.Р., Маджидова Д.С.*

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана, Az1143, Баку 143, пр. Г.Джавида, 113.  
e-mail: [iradam@rambler.ru](mailto:iradam@rambler.ru)*

Впервые разработаны каталитические системы нового типа, не содержащие оксидов благородных металлов и показаны возможности их применения для полной нейтрализации монооксида углерода в выхлопных газах и процесса глубокого окисления с другими летучими углеводородами. Установлено, что активность катализаторов на основе ванадия, оксидов фосфора, нанесенных на  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ , увеличивается на 30-40% в результате их модификации оксидами Cu, Cr, Co, Zn, доводя конверсию процесса глубокого окисления до 95-100%.

### CATALYTIC OXIDATION OF GAS EMITTED BY INDUSTRIAL WASTE AND MOTOR VEHICLES

*Melikova I.G., Yfsiri F.M., Aykan N.F., Salahli A.M., Musazade K.Sh., Yunisova F.A., Aliyeva N.R., Majidova D.S.*

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Az1143, Baku 143, H. Javid Ave., 113.  
e-mail: [iradam@rambler.ru](mailto:iradam@rambler.ru)*

For the first time, a new type of catalyst system that does not contain noble metal oxides have been developed and the possibilities of their application for the complete neutralization of carbon monoxide in exhaust gases and the process of deep oxidation with other volatile hydrocarbons are shown. It has been found that the activity of catalysts for vanadium, phosphorus oxides supported on  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  increases by 30-40% as a result of their modification with Cu, Cr, Co, Zn oxides, bringing the conversion of the deep oxidation process to 95-100%.

## AZƏRBAYCAN VƏ TÜRKİYƏ ARASINDA İNVESTİSIYA ƏMƏKDAŞLIĞININ GƏLƏCƏK PERSPEKTİVLƏRİ

*Rüstəmbəyov H.B., Bağirova G.B.*

*Bakı Dövlət Universiteti*

*İbrahimov T.T.*

*Azərbaycan Respublikası Dövlət Gömrük Komitəsi Mərkəzi Gömrük Ekspertizası İdarəsi*

**Açar sözlər:** Azərbaycan, Türkiyə, investisiya əməkdaşlığı, birgə layihələr.

**Keywords:** Azerbaijan, Turkey, investment cooperation, joint projects.

**Ключевые слова:** Азербайджан, Турция, инвестиционное сотрудничество, совместные проекты.

Bir ölkəyə birbaşa xarici investisiya həcminin artırılmasında yalnız "iqtisadi determinantlar" ın deyil, "coğrafi determinantların" da təsirli bir rol oynadığı həqiqətdir. Bu baxımdan, Azərbaycanın Türkiyə ilə qonşuluq mövqeyində yerləşməsi və həmçinin, iqtisadi əlaqələrin səmərəli həyata keçirilməsi iki ölkə arasında bir çox sahələrdə qarşılıqlı əməkdaşlıq üçün əlverişli imkanlar yaratmışdır. Müstəqillik qazandığı ildən bəri, Türk iş adamları Azərbaycana sərmayə qoymaqla hər iki ölkənin iqtisadi inkişafına töhfə vermə şüuru ilə əhəmiyyətli öhdəliklər götürmüşdür. Bu gün ölkələrimiz arasında əlaqələr həm də strateji əməkdaşlıq çərçivəsində fəaliyyət göstərir. Türkiyə-Azərbaycan münasibətləri çoxşaxəli xarakter daşıyır. Bu çoxölçülülüyün vacib cəhətlərindən biri də ikitərəfli iqtisadi münasibətlərdir. İkitərəfli iqtisadi münasibətlərdə qarşılıqlı investisiyalar və ikitərəfli ticarət həcmi ilbəl əhəmiyyətli dərəcədə artmaqdadır. Türkiyənin Azərbaycandakı qeyri-neft sektoru, Azərbaycanın enerji sektorundakı investisiyaları xüsusilə iki ölkə, səlahiyyətli və mütəxəssislər tərəfindən daim vurğulanır.

2015-ci ilin ortalarından başlayaraq, Azərbaycan hökuməti tərəfindən ölkədə biznes və investisiya mühitinin daha da yaxşılaşdırılması (prosedurların asanlaşdırılması, lisenziya və icazələrin azaldılması və s.), sahibkarlıq sahəsində olan yoxlamaların 2021-ci ilədək olan müddətə qismən dayandırılması, investisiyaların təşviq edilməsi (buna misal olaraq, "investisiya təşviqi sənədi"nin tətbiqi və həmin sənədi alanlara 7 il müddətinə vergi güzəştlərinin verilməsi, habelə layihə çərçivəsində idxal olunan texnika və texnologiyaların ƏDV və rüsumdan azad edilməsi), sənaye parklarının yaradılması (parkların rezidentlərinə də 7 il müddətinə vergi güzəştləri tətbiq olunur, habelə onların istehsal məqsədi üçün idxal etdikləri texnika və texnologiyalar ƏDV-dən və rüsumdan azad olunur), yerli istehsalın himayə edilməsi və daxili bazarın qorunması, qeyri-neft ixracının stimullaşdırılması (ixrac təşviqinin tətbiqi, xarici ölkələrdə ixrac missiyalarının təşkili və ticarət evlərinin açılması və s.), idxal-ixrac əməliyyatları sahəsində mütərəqqi mexanizmlərin (yaşıl dəhliz, elektron bəyanetmə və s.) tətbiqi, bir sıra kənd təsərrüfatı məhsullarının istehsalının subsidiyalaşdırılması və s. kimi çox sayda qərarlar qəbul edilib və tədbirlər həyata keçirilib.(4)

Azərbaycan Respublikasının milli iqtisadiyyat perspektivi üzrə Strateji Yol Xəritəsinə əsasən, əsas hədəflərdən biri kimi 2025-ci ilədək və ondan sonrakı dövrdə qeyri-neft sektoruna əlavə investisiya qoyuluşları daha rəqabətli iqtisadiyyatın vacib hərəkətverici qüvvəsi olacaqdır. Bu səbəbdən gələcəkdə sənaye və xidmət sektorlarına birbaşa xarici investisiyalar daha geniş miqyasda cəlb ediləcəkdir. Texnologiya, bacarıqlar və qlobal dəyər zəncirlərinə çıxış təklif edən iri xarici şirkətlərin qeyri-neft sektoruna investisiya yatırımı Azərbaycanın qlobal iqtisadi xəritədə yerini möhkəmləndirəcəkdir. Azərbaycana xarici investorlar strateji olaraq üç aspekt üzrə cəlb ediləcəkdir: son dərəcə cəlbedici investisiya imkanlarının yaradılması (məsələn, müasir infrastruktura malik sənaye parkları); aparıcı beynəlxalq şirkətlərə məqsədyönlü çıxış; mövcud və gələcək investorlar üçün birinci sinif

xidmətlər. 2025-ci ildən sonrakı dövrdə ixrac tək cə mal deyil, həm də xidmət çeşidinin artması hesabına şaxələncək və böyüyəcəkdir. İxracın artan məhsul və xidmət sayına əsaslanması neft və qaz qiymətlərindəki dəyişkənliklərdən asılılığı azaldıb, xarici valyuta gəlirini sabitləşdirəcəkdir.(5)

2021-ci ilin yanvar-fevral aylarında respublikamızda əsas kapitalla 1338,4 milyon manat məbləğində, yaxud 2020-ci ilin müvafiq dövrü ilə müqayisədə 32,0 faiz az vəsait yönəldilmişdir. Neft-qaz sektoruna yatırılmış investisiyaların həcmi 13,5 faiz, qeyri neft-qaz sektoruna yönəldilən vəsaitin həcmi 49,0 faiz azalmışdır (1). Lakin Türkiyə ilə aramızdakı artan istiqamətdə inkişaf edən qarşılıqlı idxal-ixrac əməliyyatlarının həcminə pandemiyanın yaratmış olduğu gərginliklər ciddi təsir göstərməyib (2). Belə ki, 2020-ci ildə Türkiyə ilə ümumi ticarət dövriyyəmiz 4160824.69 min ABŞ dolları təşkil etmişdir (3). Pandemiyanın təsirləri azaldıqca qarşılıqlı ticarət dövriyyəsinin sürətlə yüksələcək və dövlət başçılarının 2023-cü ilə qoyduğu 15 milyard dollar ticarət dövriyyəsi hədəfinə çatmaq üçün sıx əməkdaşlıq davam edəcəkdir.(2) Həmçinin onu da qeyd etmək lazımdır ki, iki ölkə arasında investisiya əməkdaşlığı da inkişaf etməkdədir. Sözsüz ki, əzəli Azərbaycan torpaqlarının işğaldan azad edilməsi və bu regionda həyatın yenidən canlandırılması ilə bağlı hazırlanmış layihələrdə Türkiyənin yaxından iştirakı bunun bariz nümunəsidir.

Azərbaycan ilə Türkiyə arasında 30 ildə 200-dən çox müqavilə, protokol və bənzər sənəd imzalanmışdır. Bu günə qədər ölkəmizdəki mənzil, yol, körpü, otel, iş mərkəzi və s. 363 layihədə türk imzası vardır. Hazırda Türkiyədən Azərbaycana qoyulmuş investisiya həcmi 13 milyard dollar, Azərbaycandan Türkiyəyə edilmiş sərmayə yatırımları isə 19,5 milyard dollar təşkil etməkdədir. Türkiyə ölkəmizdə, əsasən, qeyri-neft sektoruna Azərbaycan isə Türkiyədə energetika və kimya sahələrinə kapital axını yaradır. Türkiyədə 2000-ə yaxın Azərbaycan, ölkəmizdə isə 4200-dən artıq Türkiyə şirkəti fəaliyyət göstərməkdədir. Azərbaycan bu gün Türkiyədə ən böyük investisiya yatan ölkə səviyyəsinə çatıb. Türkiyədəki istər şirkət sayı, istərsə də investisiya həcminə görə Azərbaycan Mərkəzi Asiya və Qafqaz ölkələri arasında ilk sıradadır (2). Azərbaycanın Türkiyədəki ən böyük investisiya yatırımcılarından olan SOCAR STAR Rafineri, TANAP, SOCAR Terminal və Petkim Külək Elektrik Stansiyası kimi investisiyaları həyata keçirmiş, bunların hər biri öz sahələrində nəhəng kimi xarakterizə edilə bilər. Nəhayət, 2019-cu ilin iyun ayında EWE Türkiyə Holdingi və törəmə şirkətləri Bursagaz, Kayserigaz, EWE Enerji, Enervis və Millenicom alınmışdır. Türkiyənin ilk və tək inteqrasiya edilmiş neft-kimya fabriki olan Petkimin, ümumi istehsal gücü 3.6 milyon tondur. (6) SOCAR-ın İzmirdə qurduğu "Star" zavodunun ardınca "Merkuri" layihəsinin gerçəkləşməsi ilə Azərbaycan Türkiyədəki ən böyük xarici sərmayəçi olacaqdır. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, SOCAR son illər Türkiyədə ümumi dəyəri 13 mlrd. dollardan artıq olan investisiya layihələri reallaşdırmışdır. 2019-cu ildə 3,4 milyon ton istehsal ilə tarixi bir rekordda imza atan Petkim, Kovid-19 pandemiyasına baxmayaraq 2020-ci ildə uğurlu bir nəticə göstərmişdir. 2020-ci ilin ilk doqquz ayında, ötən ilin eyni dövrünə nəzərən 36% nisbətində qazancını artıraraq 311 milyon lirə səviyyəsinə yüksəldən Petkim Türkiyə üçün lazımlı məhsulların istehsalına davam etdi. (9) Türkiyə isə Azərbaycanın qeyri-neft sektoruna ən böyük yatırım edən ölkədir. Burada 4 min nəfərə yaxın iş adamı 47 min insanın məşğulluğunu təmin etmişdir.

Türkiyə ilə Azərbaycan arasında 1 Mart 2021-ci il tarixində qüvvəyə minmiş Preferensial Ticarət Sazişi ikitərəfli ticarəti dərinləşdirmək və şaxələndirmək baxımından vacibdir. Azərbaycan ilə Türkiyə arasında artan iqtisadi əməkdaşlıq, Orta Asiyadakı türk cumhuriyyətləriylə birlikdə fəaliyyəti gücləndirəcəkdir.(10) Preferensial Ticarət Sazişi bir tərəfdən iki ölkənin istehsalçıları qorumaq, digər tərəfdən də ticarət əlaqələrini genişləndirmək məqsədi daşıyır. Bu saziş iki ölkə arasında qarşılıqlı ticarət münasibətlərinə mühüm töhfə verəcək. Gömrük rüsumlarının azaldılması, bəzi mallarda isə tamamilə aradan qaldırılması iki ölkənin məhsullarının rəqabət qabiliyyətini daha da artıracaqdır.

Baş nazir Əli Əsədov və Türkiyənin Kənd Təsərrüfatı və Meşə Naziri Dr. Bəkir Pakdemirli arasında keçirilmiş görüşdə Türkiyənin erməni işğalından azad edilmiş bölgələrin kənd təsərrüfatının inkişafı üçün - fermerlərin təliminə, suvarma və meşə təsərrüfatı ilə bağlı məsələlərdə Azərbaycana hər cür dəstək verəcəyi bildirilib.(8)

2 aprel 2021-ci il tarixində Azərbaycan və Türkiyə arasında rəqəmsal ticarət Anlaşma Memorandumu imzalanıb. Memorandumun ticarət əlaqələrinin yeni müstəvidə genişləndirilməsinə, mal və xidmətlərin müasir vasitələrlə ticarətinə və iki ölkə arasında rəqəmsallaşma prosesinin inkişafına təkan verəcəyi qeyd olunub.(11)

Azərbaycanla "bir millət birlikdə gələcək" şüarı ilə hərəkət edən Türkiyənin, işğaldan azad olan Dağlıq Qarabağın yenidən qurulmasına 27 milyard dollarlıq bir sərmayə proqramı açıqlanmışdır. (7) Mineral yanacaq istehsalının 8 qat artacağı bölgədə, inşaat sektoru, sənaye, kənd təsərrüfatı və xidmət sahələrində də investisiya imkanları mövcuddur. Eyni zamanda infrastruktur layihələrində, Füzuli-Şuşa arasındakı Zəfər yolu, Toğana-Kəlbəcər yolu, habelə Füzulidə tikiləcək hava limanının tikintisində türk şirkətləri fəal iştirak edəcəkdir. Azərbaycanda həyata keçirilən quruculuq işləri, habelə sosial-iqtisadi inkişafa dair Milli Prioritetlərin qəbul edilməsi türk investorlar üçün geniş imkanlar və perspektivlər vəd edir.

10 noyabr razılaşmasına əsasən, Ermənistan ərazisindən Naxçıvana birbaşa nəqliyyat dəhlizinin açılması planlaşdırılır. Naxçıvan dəhlizi Azərbaycanla Türkiyəni daha da yaxınlaşdıracaq çox önəmli bir layihədir. Bunun həyata keçməsi ilə Türkiyədən Azərbaycana çatmaq üçün qət ediləcək məsafədə ciddi azalma olacaq. Digər tərəfdən, Türkiyə ixrac məhsullarının Orta Asiyaya çatdırılmasında yeni bir marşrut açılmış olacaq. İstər dəmiryolu, istərsə də avtomobil yolu ilə buradan malların göndərilməsi üçün qət edilən məsafə qısalacaq, daşınma xərcləri azalacaq. Bu layihənin gerçəkləşməsi Türkiyə üçün də böyük önəm daşıyır. Bu, iki ölkəni bir-birinə daha da yaxınlaşdıracaq regional layihə olmaqla, bütün türk dünyasının bir-birinə inteqrasiyasında mühüm rol oynayacaq.

#### *Ədəbiyyat*

1. <https://www.stat.gov.az/news/index.php?id=4831>
2. [http://iqtisadiislahat.org/news/azerbaycan\\_turkiye\\_iqtisadi\\_elaqeleri\\_suretlenecek-1124](http://iqtisadiislahat.org/news/azerbaycan_turkiye_iqtisadi_elaqeleri_suretlenecek-1124)
3. [https://customs.gov.az/modules/pdf/pdffolder/93/FILE\\_E7B3B9-B46FB9-AA0331-12CB1C-A0451C-E46BD4.pdf](https://customs.gov.az/modules/pdf/pdffolder/93/FILE_E7B3B9-B46FB9-AA0331-12CB1C-A0451C-E46BD4.pdf)
4. <https://bakuresearchinstitute.org/az/foreign-direct-investment-in-azerbaijans-economy-current-status-development-trends-and-challenges/>
5. <https://static.president.az/pdf/38542.pdf>
6. <https://www.invest.gov.tr/tr/library/publications/lists/investpublications/kitapcik-turkiyede-dogrudan-yabanci-yatirimlar.pdf>
7. [https://www.itohaber.com/haber/dunya/215556/karabag\\_in\\_imari\\_icin\\_27\\_milyar\\_dolar.html](https://www.itohaber.com/haber/dunya/215556/karabag_in_imari_icin_27_milyar_dolar.html)
8. <https://www.tarimorman.gov.tr/Haber/4956/Turkiye-Karabagin-Tarimsal-Kalkinmasi-Icin-Azerbaycana-Destek-Saglayacak>
9. <https://fed.az/az/energetika/socar-in-turkiyeye-investisiyalari-13-mlrd-dollari-kecib-104330>
10. <https://www.milliyet.com.tr/ekonomi/pekcan-turkiye-ile-azerbaycana-serbest-ticaret-anlasmasi-yakisir-6471275>
11. <https://www.milliyet.com.tr/ekonomi/pekcan-turkiye-ile-azerbaycana-serbest-ticaret-anlasmasi-yakisir-6471275>

## **FUTURE PERSPECTIVES OF INVESTMENT COOPERATION BETWEEN AZERBAIJAN AND TURKEY**

*Rustambeyov H.B., Bagirova G.B.*

*Baku State University*  
*Ibrahimov T.T.*  
*Central Customs Expertise Department the State Customs Committee of the Republic of*  
*Azerbaijan*

*Summary*

It is a fact that not only "economic determinants" but also "geographical determinants" play an effective role in increasing the volume of foreign direct investment in a country. In this regard, Azerbaijan's proximity to Turkey, as well as the effective implementation of economic relations, have created favorable conditions for mutual cooperation between the two countries in many areas. Since gaining independence, Turkish businessmen have made significant commitments by investing in Azerbaijan, with a view to contributing to the economic development of both countries. Today, relations between our countries also operate within the framework of strategic cooperation. Turkish-Azerbaijani relations are multifaceted. One of the important aspects of this multidimensionality is bilateral economic relations. Mutual investment and bilateral trade in bilateral economic relations are growing significantly every year. Turkey's non-oil sector in Azerbaijan, Azerbaijan's investments in the energy sector are constantly emphasized, especially by the two countries, officials and experts.

**БУДУЩИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ИНВЕСТИЦИОННОГО СОТРУДНИЧЕСТВА  
АЗЕРБАЙДЖАНА И ТУРЦИИ**

*Рустамбеев Х.Б., Багирова Г.Б.*  
*Бакинский Государственный Университет*  
*Ибрагимов Т.Т.*

*Главное управление таможенной экспертизы Государственного таможенного  
комитета Азербайджанской Республики*

*Резюме*

Это факт, что не только «экономические детерминанты», но и «географические детерминанты» играют эффективную роль в увеличении объема прямых иностранных инвестиций в страну. В этой связи близость Азербайджана к Турции, а также эффективное осуществление экономических отношений создали благоприятные условия для взаимного сотрудничества между двумя странами во многих сферах. С момента обретения независимости турецкие бизнесмены взяли на себя значительные обязательства по инвестированию в Азербайджан с целью внесения вклада в экономическое развитие обеих стран. Сегодня отношения между нашими странами также развиваются в рамках стратегического сотрудничества. Турецко-азербайджанские отношения многогранны. Одним из важных аспектов этой многомерности являются двусторонние экономические отношения. Взаимные инвестиции и двусторонняя торговля в двусторонних экономических отношениях значительно растут с каждым годом. Ненефтяной сектор Турции в Азербайджане и инвестиции Азербайджана в энергетический сектор постоянно подчеркиваются, особенно официальными лицами и экспертами двух стран.

# MÜNDƏRİCAT

## QEYRİ-ÜZVİ KİMYA

<i>İsmaylova<sup>1</sup>.S.Ş, Əliyev<sup>1</sup>.İ.İ, Ahmedova<sup>2</sup>.C.A, Alverdiyeva<sup>3</sup>.F.H, Qurbanov<sup>3</sup>.Q.B.</i> As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -Cu <sub>2</sub> Cr <sub>4</sub> Te <sub>7</sub> sistemində şüşəmələgəlmənin tədqiqi.....	3
<i>Алиев<sup>1</sup>.И.И, Юсубов<sup>2</sup>.Ю.А, Алиев<sup>1</sup>.О.М, Гашимов<sup>3</sup>.Х.М, Аббасов<sup>4</sup>.И.И.</i> Характер взаимодействия в системе Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	6
<i>Məmmədova<sup>1</sup>.N.A.</i> InSb <sub>2</sub> SeTe <sub>3</sub> -InSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> sisteminin ərintilərinin sintazi və Fiziki-kimyəvi tədqiqi.....	9
<i>Məsiyeva<sup>1</sup>.L.F.</i> Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> - CuCr <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> sistemində faza tarazlığı.....	12
<i>İsmaylova<sup>1</sup>.S.Ş.</i> Cu <sub>3</sub> As <sub>4</sub> Te <sub>9</sub> -CrAsTe <sub>3</sub> kəsiyinin faza tərkibinin araşdırılması.....	14
<i>İbrahimov H.C., Yusifov Y.H., Məlikli S.R., İbrahimova Z.M., Ələsgərova S.M.</i> NANO-Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katalizatoru iştiraki ilə metandan nanokarbonun alınması.....	17
<i><sup>1</sup>Ağzadə A.İ., <sup>1</sup>Oruclu E.N., <sup>1</sup>Babanlı M.B.</i> PbTe- Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> - Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> sistemində PbBi <sub>4</sub> Te <sub>7</sub> əsasında bərk məhlullar.....	19
<i><sup>1</sup>Əhmədov E.C., <sup>2,3</sup>Əliyev Z.S., <sup>3</sup>Mahmudova M.A., <sup>1</sup>Babanlı M.B.</i> Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> +2BiI <sub>3</sub> ↔Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> +2SbI <sub>3</sub> qarşılıqlı sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası.....	23
<i><sup>1</sup>Əmiraslanova A.C., <sup>2</sup>Babanlı K.N., <sup>1</sup>Alverdiyev I.J., <sup>1</sup>Yusibov Y.Ə.</i> Ag <sub>8</sub> SiS <sub>6</sub> (Se <sub>6</sub> )-Ag <sub>8</sub> SiTe <sub>6</sub> sistemlərində faza tarazlıqları.....	27
<i><sup>1</sup>Əşirov G.M., <sup>1</sup>Məşədiyeva L.F., <sup>2</sup>Yusibov Y.Ə., <sup>1</sup>Babanlı M.B.</i> Ag <sub>8</sub> SiS <sub>6</sub> -Ag <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub> sistemində bərk məhlulların alınması və rentgenoqrafik tədqiqi.....	29
<i><sup>1</sup>АсланлыС.Р., <sup>1</sup>АлвердиевИ.Дж., <sup>2</sup>ЗавражновА.Ю., <sup>1</sup>ЮсубовЮ.А.</i> Взаимная система 6Ag <sub>2</sub> S+Ag <sub>8</sub> SnSe <sub>6</sub> ↔6Ag <sub>2</sub> Se+Ag <sub>8</sub> SnS <sub>6</sub> .....	33
<i><sup>1</sup>Байрамова У.Р., <sup>2</sup>Зломанов В.П., <sup>3</sup>Шукюрова Г.М., <sup>1</sup>Машиадиева Л.Ф.</i> Калориметрическое определение энтальпии полиморфного переходасоединения Cu <sub>8</sub> SiSe <sub>6</sub> .....	37
<i><sup>1</sup>Gojayeva I.M., <sup>1</sup>Aghazade A.I., <sup>2</sup>Bulanova M.V., <sup>1</sup>Orujlu E.N.</i> Synthesis and crystallographic study of the PbBi <sub>4</sub> Te <sub>7</sub> AND PbBi <sub>6</sub> Te <sub>10</sub> compounds.....	42
<i><sup>1</sup>Баладжаева А.Н., <sup>1</sup>Исмайлова Э.Н., <sup>2</sup>Шевельков А.В., <sup>1</sup>Бахтиярлы И.Б., <sup>1</sup>Машиадиева Л.Ф.</i> Фазовые равновесия по разрезу Cu <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub> -GeS <sub>2</sub> системы Cu-Ge-Sb-S.....	44
<i>Мамедов.Ф.М.</i> О характере фазовых равновесий в системах MGa <sub>2</sub> X <sub>4</sub> -MIn <sub>2</sub> X <sub>4</sub> (M – Mn, Fe; X – S, Se, Te).....	48
<i><sup>1</sup>Nəbiyev E.R., <sup>2</sup>Sultanova S.Q., <sup>1</sup>Yusibov Y.Ə., <sup>2,3</sup>Babanlı M.B.</i> GeSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> - SnSb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> sistemində faza tarazlıqları.....	52
<i><sup>1</sup>Yusibov Y.A., <sup>1</sup>Namazov C.S., <sup>1</sup>Alverdiyev İ.C., <sup>2</sup>Həsənova Z.T., <sup>2,3</sup>Babanlı M.B.</i> Cu-Ag-Si-S sisteminin Cu <sub>2</sub> S-Ag <sub>2</sub> S-Ag <sub>2</sub> SiS <sub>3</sub> -Cu <sub>2</sub> SiS <sub>3</sub> tərkib sahəsində bərkfaza tarazlıqları.....	55
<i>Oruclu E.N.<sup>1</sup>, Əliyev Z.S.<sup>2,3</sup>, Əmiraslanov İ.R.<sup>3</sup>, Babanlı M.B.<sup>1</sup></i> MnTe-Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> sisteminin Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -lə zəngin sahəsinin faza diaqramındəqiqələşdirilməsi.....	58
<i><sup>1</sup>Zeynalova G.S., <sup>2</sup>Ağzadə A.İ., <sup>3</sup>Mirzəyeva R.C., <sup>1</sup>Yusibov Y.Ə., <sup>2,3</sup>Babanlı M.B.</i> Bi <sub>2</sub> -Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> - Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> sisteminin likvidus səthi.....	61
<i>Rabat O.Zh.<sup>1</sup>, Hasanov S.L.</i> Academic research of heating unit based on climatic and chemical features.....	64
<i>Əhmədova V.M. Abdullayeva M.Y.</i> Sulara radon izotoplarının ölçülməsi.....	68
<i>Aleksandar Cvetkovski<sup>1</sup>, Elena Drakalska<sup>1</sup>, Sotirija Duvlis<sup>1,2</sup>, Bistra Angelovska<sup>1</sup></i> The role of Crystal Engineering in designing functional materials (perspective for Pharmaceutical cocrystals).....	70
<i>Baxşəliyeva A.A., Abdullayeva M.Y.</i> İçməli mineral suların radiasiya təhlükəsizliyinin qiymətləndirilməsi və qablaşdırılması.....	73



<i>Abdullayeva K.S., İsmaylova R.Ə., Qasimov F.</i> İşğaldan azad olunmuş ərazilərdə yerləşən çirklənmiş su hövzlərinin ağır metallardan sorbsion üsulla təmizlənməsi.....	74
<i>Abdullayeva M.Y., Bagirli F.M.</i> Radiocological problems of soil contaminated with natural radionuclides.....	77
<i>Məlikova İ.H., Babayev E.M., Musazadə K.Ş., Salahlı A.M., Şixlinskaya T.Ə., Rüstəмова C.T., Əfəndiyeva X.A.</i> Karbon monooksidin zərərsizləşdirilməsi üçün əlvan və nadir metallar əsasında katalitik sistemlər.....	79
<i>Süleymanova T.İ., İsgəndərova V.R., Abbaszadə Z.Ə.</i> Kimyanın tədrisi zamanı tətbiq olunan təlim strategiyaları.....	83
<i>Beybutov V.V., Abdullayeva M.Y.</i> Abşeron yarımadasında lay sularında və mineral sularda radioaktivlik və onun qiymətləndirilməsi üsulları.....	89

## NEFT VƏ ÜZVİ KİMYA

<i>Şahverdiyeva A.F.</i> Dünyada neft ehtiyatları və yataqların istismarı.....	91
<i>Əfəndiyeva L.M., Əliyeva L.İ., Musalı V.X., Nəsimova G.Q., Əsgərova S.Y., Abbasov V.M.</i> Sintetik neft turşularının amidoaminləri və m-8b (avtol) mühərrik yağı əsasında hazırlanmış kompozisiyaların yol bitumuna aşqar kimi tədqiqi.....	93
<i>Zarbaliyeva I.A., Nəbiyeva H.T., Alimova A. N.</i> Synthesis and surface tension of new surfactants based on myristic acid and diethylene triamine.....	97
<i>Muxtarova G.S., Quliyeva R.A., Qasimova Z.Ə., Hüseynova R.İ.</i> Vakuum qazoyunun hidrokrekinqi prosesinə təzyiqin təsirinin tədqiqi.....	100
<i>Məmədzadə Ф.А.</i> Физико-химические свойства продуктов оксипропилирования имидазолина на основе дистиллированных природных нефтяных кислот и полиэтиленполиаминов.....	102
<i>Nəsimova Ş.M.</i> Dietanolizopropanolamin və desilyodid əsasında yeni ion-maye tipli neftiğici reagent.....	105
<i>Абдуллаева Н.Р., Амирасланова М.Н., Алиева Л.И., Эфендиева Л.М.</i> Получение и исследование противокоррозионных свойств алкилфенолформальдегидных олигомеров модифицированных имидазолинами на основе синтетических нефтяных кислот и полиаминов.....	108
<i>Kəsəmənli X.H.</i> Pentafenilbismutun turşularla difenilləşməsindən Ph <sub>4</sub> BiX formullu birləşmələrin sintezi.....	111
<i>Насыева S.R., Qədirova E.M., Cəfərova X. F.</i> Xəzər dənizinin su nümunələrinin kimyəvi analizi.....	114
<i>Гаджиева С.Р., Рустамова У.Н., Кадырова Э.М.</i> Хромато-масс-спектрометрическое определение хлорорганических пестицидов в объектах окружающей среды.....	118
<i>Gadirova<sup>1</sup>.E.M., Mammadova<sup>2</sup>.A.T., Mehtiyeva<sup>2</sup>.S.T.</i> Chemical analysis of industrial waters.....	127
<i>Qasimova F.İ., Ağamalyev Z.Z., Həsənova G.C.</i> Fenolların 1-metiltsiklopentənə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının tədqiqi.....	132
<i>Heydərlı G.Z., Nağıyeva M.V., Rəsulov Ç.Q.</i> 2-hidroksi-5(1-metiltsiklopentil)asetofenonların sintezi.....	135
<i>Азизбейли А.Р.<sup>1</sup>, Талыбов Г.М.<sup>2</sup></i> Алкооксиодирование аллиловых эфиров в среде непредельных пропаргилового и аллилового спиртов.....	138
<i>Садиева Н.Ф., Искендерова С.А., Асадова Ш.Н., Черепнова Ю.П., Мусаева А.П.</i> синтез сложных эфиров алифатических двухосновных кислот в присутствии нано-ZnO.....	139
<i>Керимова У.А., Алиева А.З., Ибрагимов Х.Д., Ализаде Ш.А., Эюбова Х.Т.</i> Синтез этиленгликолевого диэфира синтетических жирных кислот при каталитическом присутствии сульфоароматических соединений.....	142

<b>Babayeva V.H., Məmmədbəyli E.H., Məmmədova N.M.,</b> Bitsiklo[2.2.1]hept-5-en-2-karbon turşusunun [1-n-(1,4,7-azaheptan)] amidinin butilyodid komplekslərinin korroziyaya qarşı inhibitor–bakterisid xassələrinin təyini.....	145
<b>İbrahimova M.C., Qədirli V.S., Mahmudova E.Q., Rəsulova R.A., İsmayılova C.H.</b> Allilnorbornilkarboksilatın sintezi reaksiyasının tədqiqi.....	147
<b>İbrahimov H.C., Əhmədova R.H., Məmmədli F.S., Mehdiyeva N.Ə.</b> Olefinlərin oliqomerləşməsi üçün yeni $Al_2O_3-B_2O_3$ əsaslı katalizatorun sintezi.....	149
<b>Əliyeva A.P., Əmiraslanova M.N., İbrahimova M.C., Əhmədbəyova S.F., Rüstəmov R.Ə.</b> Butoksiləşdirilmiş hibridləşmiş fenolformaldehid oliqomerlərinin sintezi və tədqiqi.....	152
<b>Cəfərov E.F., Həsənova R.B., Alverdiyeva F.A.</b> Alkelgermanium halogenlərlə bəzi ikili aminlərin reaksiyalarının tədqiqi.....	154
<b>Rzayeva M.F., Təzəxanov E.Ə.</b> Cr (II) metalinin oksid benzoy turşusu və üzvi liqand olan pirazinlə əmələ gətirdiyi koordinasiya birləşmələrinin sintezi.....	157
<b>Qədirov Ə.Ə., Nağıyeva E.Ə., Kazımzadə Ə.K., Cavadova H.Ə., Məmmədyarova X.N., Məmmədova R.Ə.</b> Çoxfunksiyalı alkilfenolat aşqarları.....	160
<b>Велиева С.М., Садурзаде И.А.</b> Многофункциональные присадки к моторным маслам.....	162
<b>Məmmədova.K.M., Musayeva.M.Ə., Cəfərova.T.C.</b> Müasir kimyanın aktual problemləri fasiləsiz işləyən texnoloji qurğuların tətbiqinin vacibliyi.....	165
<b>Əsgərova G.M., Məmmədova N.H., Həsənova İ.İ.</b> Bentonitin adsorbent kimi Naftalan neftinin qətransızlaşdırılmasında istifadə olunması.....	168
<b>Babayev E.R., Əfəndiyeva X.O., Məmmədova P.Ş., Soltanova Z.Q., Əminova B.M., Qəhrəmanova K.R.</b> Azot-,kükürd tərkibli birləşmələrin antimikrob xassələrinin tədqiqi.....	173
<b>Исмаилов В.М., Юсубов Н.Н., * Ибрагимова Г.Г.</b> Перегруппировки в реакции халкилирования В-дикарбонильных соединений.....	176
<b>Cəfərova İ.A.</b> Müxtəlif təyinatlı sürtkü yağlarının biodavamlıq xassələrinin tədqiqi.....	178
<b>Füreyə Elif Öztürkkan<sup>1</sup>, Mustafa Sertçelik<sup>1</sup>, Erdinç Tenlik<sup>2</sup>, Hacalı Necefəoğlu<sup>2</sup></b> Diakua(izonikotinamid-κN <sup>1</sup> )- (4-metoksibenzoato-κ <sup>2</sup> O,O')- (4-metoksibenzoato-κO) kobalt(ii) kompleksinin spektroskopik və termal karakterizasyonu, molekullarası etkileşimlerin ve etkileşim enerjilerinin crystalexplorer programı yardımı ilə incelenmesi.....	181
<b>Mustafa Sertçelik<sup>1</sup>, Füreyə Elif Öztürkkan<sup>1</sup>, Hacalı Necefəoğlu<sup>2</sup>, Tuncer Hökelek<sup>3</sup></b> Co(II), Cu(II), Ni(II) və Zn(II) 4-metoksibenzoatların piridin 3-karboksamid ligandlı komplekslərinin molekullararası etkileşimlərinin hirshfeld yüzey analizi ilə belirlənməsi.....	187
<b>Hacalı NECEFOĞLU<sup>1</sup>, Mustafa SERTÇELİK<sup>2</sup>, Füreyə Elif ÖZTÜRKKAN<sup>2</sup>, Safiyə ÖZKAYA<sup>1</sup></b> 2,4,6-trimetilbenzoatın co(II) və mn(II) komplekslərinin sintezi və xüsusiyyətləri.....	192
<b>Qəhrəmanova K.R., Məmmədova P.Ş., Musayeva M.Ə.</b> dəniz suyunun neft karbohidrogenlərindən biotəmizlənməsində mikroorqanizm assosiyalarının rolu.....	195
<b>Фарзалиев В.М., Мусаева Б.И., Новоторжина Н.Н., Исмаилова Г.Г., Сафарова М.Р., Мустафаева Е.С.</b> Редукторное масло для тяжело нагруженных узлов трения зубчатых передач промышленного оборудования.....	197
<b>Mustafayev N.P., Novotrojina N.N., Hacıyeva İ.B., Səfərova M.R., Abbasova M.T., Qəhrəmanova Q.A.,</b> Kükürd və azot tərkibli maddələrin biosid aşqar kimi tədqiqi.....	199

<i>Salahli A.M., Məlikova I.H., Əfəndi A.C., Əliyeva A.M., Fərəcov H.M., İsmailova T.Ə., Nəbiyeva M.F.</i> C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> xlorkarbohiidrogenlərin katalitik oksidləşmə reaksiyalarının kinetik modelinin tərtibi .....	200
<i>Мамедова С.И., Ладوخина Н.П., Аббасова Ш. Б., Аскерова К.Т., Алиев Е.Ю.</i> Производные n-2-карбамилгуанидинсульфамидов – синтоны для синтеза гетарилсульфамидов.....	205
<i>Ağayeva S.Q.</i> Durulducu maddələrin şərabda fenol birləşmələrinin miqdarına təsiri.....	207
<i>Fərzəliyev V.M., Əliyev Ş.R., Babayi R.M., Məmmədova R.F., Quliyeva Q.M., Eyvazova Q.Ş.</i> 3-n-tolidino-2-hidroksipropantiolun sulfid törəmələrinin sintezi və mühafizəedici birləşmələr kimi tədqiqi.....	209
<i>Hüseynova G.A.</i> 2-piperidinometil-4[1(3)-metilsiklopentil]- fenolların sintezi və xassələrinin tədqiqi.....	212
<i>Heydərli G.Z., Nağıyeva M.V., Rəsulov Ç.Q.</i> 2-hidroksi-5(1-metilsiklopentil)asetofenonların sintezi.....	214
<i>Səfərov B.E. Sucayev Ə.R.</i> n-alkilamino-4,6-difenilheksahidro-1,3,5-triazin-2-tionların sintezi və onların izoenzimlər üzrə inhibitor təsirinin tədqiqi.....	217
<i>Исмаилов В.М., Юсубов Н.Н.,* Ибрагимова Г.Г.</i> Перегруппировки реакций халкилирования β -дикарбонильных соединений.....	218
<i>Хатиyев М.С., Насиyева-Ətayи К.Ş., Ханмəтов Ə.Ə.</i> Zr[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COO] <sub>2</sub> +(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub> ibarət yeni katalitik sistem iştirakında etilenin xətti α-olefinlərə oliqomerləşməsi.....	220
<i>Ибрагимов Х.Д.<sup>1</sup>, Алиев Г.С.<sup>2</sup>, Тагеев Ф.Ф.<sup>1</sup></i> Моделирование процесса олигомеризации пироконденсата с участием катализатора AlCl <sub>3</sub> .....	222
<i>Kadirova Shakhnoza, Torambetov Batirbay, Parpiev Nusrat, Abdreymov Abdurakhman</i> Synthesis and investigation of structure of complex of Cu(II) chloride with 2-amino-5-ethyle-1,3,4-thiadiazole.....	225
<i>Məlikova İ.H., Nəsiri F.M., Aykan N.F., Calahlı A.M., Musazadə K.Ş., Yunisova F.Ə., Əliyeva N.R., Məcidova D.S.</i> Avtomobil nəqliyyatı vasitələrindən atılan qazların katalitik oksidləşdirilməsi.....	230
<i>Rüstəmbəyov H.B., Bağırova G.B.</i> Azərbaycan və Türkiyə arasında investisiya əməkdaşlığının gələcək perspektivləri.....	236





